

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 luglio 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei fili di ferro.* Nota preventiva del Corrispondente A. BATTELLI e di L. MAGRI.

1. In una precedente Memoria ⁽¹⁾ demmo relazione dei nostri studi sulla scarica elettrica oscillatoria di un condensatore, ponendo a confronto i risultati a cui portavano gli studi teorici con le misure che eravamo riusciti ad ottenere del periodo d'oscillazione, della resistenza della scintilla, delle resistenze offerte alla scarica da circuiti diversi e dell'energia consumata nelle varie parti del circuito; misure che avevamo eseguite successivamente in condizioni sperimentali tra loro notevolmente differenti.

In quella Memoria ci occupammo del caso più semplice, di quello cioè in cui la scarica attraversava una scintilla di breve lunghezza ed un circuito costituito da sostanza non magnetica (rame).

Nelle ricerche che qui brevemente riferiamo, è trattato un caso assai più complicato, quello cioè in cui nel campo magnetico rapidamente alternato, generato dalla scarica, si trovi del materiale suscettibile di magnetizzarsi, e precisamente del ferro.

Le opinioni dei fisici sulla magnetizzazione del ferro in campi rapidamente oscillanti sono state, come è noto, sino a poco tempo fa addirittura opposte fra di loro, ritenendo alcuni che il ferro potesse seguire oscillazioni così rapide, ed altri no; ma ormai è stato messo fuor di dubbio dalle esperienze di Thomson ⁽²⁾, del Bjercknes ⁽³⁾, del Klemencic ⁽⁴⁾, del St-John ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Mem. dell'Accad. delle Scienze di Torino, serie 2, vol. 51 pag. 335 (1902).

⁽²⁾ Recent Researches, pag. 322.

⁽³⁾ Wied. Ann. v. 47, pag. 69 (1892) e v. 48, pag. 592 (1892).

⁽⁴⁾ Ib. ib. v. 50, pag. 456 (1893).

⁽⁵⁾ Ph. Mg. (5), v. 38, pag. 425 (1894).

e di molti altri che anche con campi alternati col periodo di 10^{-8} secondi il ferro segue ancora abbastanza bene queste oscillazioni. Appunto per ciò esso dovrà avere un'azione notevole sull'andamento della scarica.

Non è facile però tener conto teoricamente degli effetti che il ferro può produrre; poichè non è ben nota la legge che riguarda l'isteresi e la viscosità magnetica del ferro stesso in campi così rapidamente variabili, e conseguentemente non è nemmeno possibile mettere in conto gli effetti delle correnti di Foucault, le quali dipendono essenzialmente dal valore della permeabilità magnetica ed hanno in questo caso una importanza assolutamente speciale, poichè limitano notevolmente il volume del ferro che può prendere parte attiva alla magnetizzazione.

Ecco perchè ci sembrò utile affrontare il problema sperimentalmente.

2. Abbiamo rivolto la nostra attenzione ai due casi tipici che più spesso s'incontrano nella pratica; e cioè il caso in cui la scarica attraversi un lungo filo di ferro cilindrico, e l'altro in cui la scarica attraversi un solenoide o un rocchetto di filo di rame, contenenti un nucleo di ferro coassiale all'asse del rocchetto.

I due casi differiscono essenzialmente tra loro. Nel primo, le linee di induzione magnetica sono quasi per intero fuori del ferro, così che non è grande l'importanza che esso può avere sopra l'energia magnetica del campo e quindi sull'autoinduzione del circuito e sulla durata del periodo; l'effetto più cospicuo dovuto alla permeabilità magnetica del ferro sarà la grande importanza che acquisteranno le correnti di Foucault nel filo stesso, le quali renderanno sottilissimo lo strato superficiale del filo attraversato dalla scarica, e cioè grandissimo il valore della resistenza e per conseguenza notevole lo smorzamento. Nel secondo caso invece le linee di induzione magnetica sono in gran parte contenute nella massa del ferro, e quindi l'energia magnetica del circuito ed il periodo della scarica vengono notevolmente influenzate.

3. Fermiamoci adesso sul primo dei due casi tipici a cui abbiamo accennato.

La resistenza R' che un filo cilindrico a sezione circolare offre al passaggio di una corrente alternata sinusoidale di n alternanze per secondo, è legata al valore R della resistenza per correnti continue dalla nota relazione:

$$R' = R \left\{ 1 + \frac{p^2 l^2 \mu^2}{12 R^2} - \frac{1}{180} \cdot \frac{p^4 l^4 \mu^4}{R^4} + \dots \right\},$$

ove $p = 2\pi n$ ed l è la lunghezza del filo.

Se il numero delle alternanze, il raggio r del filo e la resistenza specifica σ della sostanza di cui è formato sono tali che:

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}} < 1,5,$$

allora la localizzazione della corrente alla superficie è poco sensibile e porta nel valore della resistenza una variazione inferiore al 2,6 %. Se la frequenza è assai elevata, tanto che sia

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}} > 3,$$

possiamo scrivere con approssimazione superiore all' 1 %

$$(1) \quad R' = \frac{\sqrt{2}}{4} R \left(2\pi r \sqrt{\frac{2\mu n}{\sigma}} + 0,75 \right);$$

mentre per valori grandi di $\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}}$ possiamo scrivere semplicemente:

$$R' = \pi r R \sqrt{\frac{\mu n}{\sigma}}.$$

Nella stessa maniera il coefficiente di autoinduzione L' per correnti alternate, è legato a quello ordinario L dalla relazione:

$$L' = l \left[A + \mu \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{48} \frac{p^2 l^2 \mu^2}{R^2} + \frac{13}{8640} \frac{p^4 l^4 \mu^4}{R^4} + \dots \right) \right],$$

ove A è una costante indipendente da σ e da μ e legata ad L dalla relazione:

$$L = l \left(A + \frac{1}{2} \mu \right).$$

Per n molto grande possiamo scrivere semplicemente:

$$(2) \quad L' = l \left(A + \sqrt{\frac{\mu \sigma}{2\pi p r^2}} \right) = L - l \left(\frac{\mu}{2} - \sqrt{\frac{\mu R}{2pl}} \right).$$

Mentre dunque è molto notevole la differenza fra la resistenza che offre un filo alle correnti continue e quella che offre alle correnti alternate, non v'è un rapporto altrettanto grande fra i due coefficienti di autoinduzione; mentre la resistenza per correnti rapidissimamente alternate cresce continuamente col crescere della frequenza, il valore dell'autoinduzione tende invece al limite:

$$L' = L - \frac{1}{2} \mu l.$$

Tali formule non sarebbero a tutto rigore applicabili alle scariche elettriche assai rapidamente smorzate come quelle che avvengono nei fili di ferro; ma si può facilmente tener conto anche di questo fatto. Chiamando

R'' ed L'' i valori della resistenza e dell'autoinduzione del filo, il Barton (¹) trova:

$$R'' = R \left\{ 1 + \frac{1+k^2}{12} \left(\frac{p\mu l}{R} \right)^2 + \frac{k(1+k^2)}{24} \left(\frac{p\mu l}{R} \right)^3 - \frac{1-2k^2-3k^4}{180} \left(\frac{p\mu l}{R} \right)^4 \dots \right\}$$

$$L'' = l \left[A + \mu \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k}{6} \frac{p\mu l}{R} - \frac{1-3k^2}{48} \left(\frac{p\mu l}{R} \right)^2 - \frac{k(1-k^2)}{450} \left(\frac{p\mu l}{R} \right)^3 + \dots \right\} \right],$$

ove k è il decremento logaritmico diviso per 2π .

Queste formule ci dicono che col crescere dello smorzamento, crescono i valori dell'autoinduzione e della resistenza. Per valori non grandi della frequenza possiamo prendere semplicemente:

$$\frac{R'' - R'}{R} = \frac{k^2 p^2 l^2 \mu^2}{12 R^2} + \frac{k(1-k^2)}{24} \frac{p^3 l^3 \mu^3}{R^3}$$

$$L'' - L' = l \mu \left\{ \frac{k}{6} \frac{p l \mu}{R} + \frac{k^2}{16} \frac{p^2 l^2 \mu^2}{R^2} \right\}.$$

Per n grandissimo, ponendo $s = \sqrt{1+k^2}$, $\cot \theta = k$, si ha:

$$\frac{R''}{R} = \left(\frac{\mu p l s^3}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \quad L'' = l \left\{ A + \left(\frac{\mu s R}{p l} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \right\}.$$

In questo caso il rapporto $\frac{R''}{R'}$ fra la resistenza per correnti alternate smorzate e la resistenza per correnti alternate sinusoidali dello stesso periodo, risulta indipendente dalla frequenza, e il Barton stesso ha calcolato vari valori di $\frac{R''}{R'}$ per diversi valori di k .

4. Questo è quanto ci può dire la teoria; i lavori sperimentali sull'argomento non sono molto numerosi.

J. Trowbridge (²) fotografò per mezzo di uno specchio rotante la scintilla di un condensatore ad aria scaricantesi attraverso ad un filo di ferro avvolto a spirale; dalle misure del periodo ebbe modo di osservare che quando il filo di ferro è sottile (di diametro inferiore a mm. 0,8) per oscillazioni del periodo di circa 2 milionesimi di secondo, il periodo è sempre sensibilmente superiore a quello che si avrebbe in un circuito geometricamente identico di rame; se il filo di ferro è di diametro grande, la differenza diviene insensibile; qualunque sia il diametro però lo smorzamento delle oscillazioni risulta sempre molto maggiore nel ferro che nel rame.

(¹) Ph. Mg., serie 5, vol. 47, pag. 433 (1899); vol. 48, pp. 143 e 148 (1899).

(²) Ph. Mg. 5 (32), pag. 504, 1891; 5 (38), pag. 441, 1894.

L'Emden ⁽¹⁾ osservò, sempre col metodo di Feddersen, le scintille dovute a due condensatori uguali scaricantisi contemporaneamente in due circuiti geometricamente identici, l'uno di ferro e l'altro di rame. Egli trovò il periodo nel circuito di ferro superiore a quello nel circuito di rame; ed attribuendo la causa di questo aumento alla maggiore autoinduzione che deve presentare il ferro in virtù delle sue proprietà magnetiche, ottenne per il rapporto $\frac{L_f}{L_c}$ tra i coefficienti di autoinduzione nel ferro e nel rame, i valori seguenti:

Valore approssimato del periodo	0,00000215	0,00000791	0,0000190
$\frac{L_f}{L_c}$	1,19	1,22	1,18
			0,0000380
			1,40

Mancano però nella Memoria dell'Emden i dati che sarebbero necessari per rendersi conto esattamente del risultato a cui è pervenuto; fra gli altri mancano anche quelli relativi alla forma e alle dimensioni del circuito e al diametro del filo.

Klemencie ⁽²⁾ misurò il calore che svolgevano le onde elettriche prodotte da un oscillatore di Hertz attraversando due fili dello stesso diametro posti in serie, l'uno dei quali era di ferro o di nichel e l'altro di sostanza non magnetica. Dal rapporto tra le quantità di calore svolto nei due fili, dedusse il rapporto delle resistenze e dalla formola di Lord Rayleigh ora discussa, dedusse il valore di μ .

Ferro dolce	Acciaio dolce	Acciaio duro	Acciaio Bessemer (dolce)	Acciaio Bessemer (duro)	Nichel
$\mu = 118$	106	115	77	24	21

Il Saint-John ⁽³⁾ ottenne misure esatte della lunghezza d'onda di oscillazioni elettriche prodotte per risonanza da uno stesso oscillatore in circuiti di ferro o di rame, e trovò che a parità di periodo la lunghezza di onda è più breve nei fili di ferro che in fili uguali di rame. Dal confronto di tali lunghezze d'onda poté avere il rapporto fra il coefficiente di autoinduzione di un dato filo di ferro e quello di un uguale filo di rame, e da ciò con la nota formola di Lord Rayleigh, il valore di μ .

Nelle sue esperienze mantenne la stessa frequenza, tale cioè da avere sempre $2\pi n = 36 \times 10^7$; usò fili di diametro diverso, da cm. 0,12 a cm. 0,8

⁽¹⁾ Sitzber. der k. b. Ak., t. 22, pag. 71, 1892.

⁽²⁾ Wied. Ann. t. 50, pag. 456, 1893.

⁽³⁾ Ph. Mg. (5), t. 38, pag. 435, 1894.

circa, e trovò che il rapporto suddetto si aggira attorno al valore 1,04. Del resto riportiamo qui i risultati ottenuti per il valore di μ .

Diametro del filo in cm.	μ
0,1186	430
0,0885	389
0,0785	336

Ultimamente Broca e Turchini ⁽¹⁾ hanno ripreso lo studio della resistenza offerta da fili di sostanze diverse al passaggio delle scariche elettriche con frequenze variabili da 142000 a 3800000 alternanze per secondo, deducendola dalla misura del riscaldamento del filo e dalla intensità efficace della corrente elettrica. Hanno trovato differenze sensibili tra il valore dato dalle misure e quello dedotto dalle solite formule (talora in più, talora in meno a seconda della frequenza) anche per sostanze non magnetiche; per il ferro poi hanno trovato questo valore notevolmente variabile con l'intensità massima della scarica. Non hanno tenuto conto del fatto che le formule di Lord Rayleigh e Lord Kelvin sono state stabilite per correnti senza smorzamento; ad ogni modo il valore che dalle loro esperienze possono dedurre per μ concorda con quello trovato in modo analogo dal Klemencic, ossia è intorno a 100.

5. Anche noi abbiamo già da qualche anno cercato di analizzare l'andamento della scarica oscillatoria in fili di ferro ricorrendo alla misura del periodo, alla quale ci siamo studiati di apportare tutte le cure possibili, tanto più che in questo caso tale misura si presenta notevolmente difficile per il rapido smorzamento della scarica. Per rendere questo assai piccolo, tanto da poter applicare senz'altro le formule (1) e (2) sopra riferite, e dedurre dai risultati sperimentali il valore di μ , abbiamo ricorso a fili di diametro assai grande, fidandoci che l'accuratezza con cui erano stati eseguiti e montati i nostri apparecchi per la misura del periodo ci permettesse di assicurarci anche delle piccole variazioni nella durata di questo.

L'apparato sperimentale era in sostanza quello già da noi precedentemente descritto ⁽²⁾. La sua parte principale era una turbina consistente di un asse d'acciaio duro che porta una piccola ruota a palette di alluminio ed uno specchio piano di acciaio lucidato da tutte e due le parti. La ruota a palette di alluminio può girare a pochi decimi di millimetro di distanza da un tamburo fisso, in cui sono praticate opportunamente due aperture per l'uscita dell'aria compressa che deve mettere in moto la turbina.

L'asse gira tra due cuscinetti di zaffiro, perforati in modo da permettere una abbondante oliatura. Lo specchietto è circolare ed ha il diametro di cm. 1,5.

⁽¹⁾ C. R. t. 140, pag. 1238, 1905.

⁽²⁾ R. Acc. delle Scienze di Torino, s. 2, v. 51, pag. 335 (1902).

La parte inferiore dell'asse della turbina porta un disco orizzontale, su cui è fissato un corto crino che lascia ad ogni giro un segno su di un tamburo girante posto in posizione opportuna.

Sopra questo tamburo iscrive contemporaneamente le sue oscillazioni uno dei soliti segnali elettrici. Il tamburo all'istante voluto è messo in moto da un apparecchio ad orologeria che gli fa compiere un giro intero.

Con questa disposizione si ha una misura esatta della velocità della turbina al momento voluto. A poca distanza dallo specchio è fissato l'obiettivo fotografico; a 20 cm. di distanza da questo è posta, in un opportuno telaio, la lastra fotografica. Lo spinterometro si trova racchiuso in una cassetta munita nella parte anteriore di un otturatore.

Il circuito, come al solito, non è complicato da nessun organo che stabilisca il momento in cui deve avvenire la scarica; queste si succedono liberamente: quando tutto è a posto e la turbina ha la velocità e l'andamento regolare richiesti, si apre l'otturatore e si aspetta (osservando sulla lastra) che una immagine della scintilla cada su di essa. Se le scariche si succedono con rapidità l'aspettativa non è lunga. Quando ciò sia avvenuto, si richiude subito l'otturatore e si prende, facendo girare il rullo affumicato, la misura della velocità della turbina.

Per la descrizione più particolareggiata di questa disposizione, per le norme e le cautele da usarsi e per il modo di fare le misure sulle lastre fotografiche, rimandiamo il lettore alla Memoria citata.

6. Due prime serie di ricerche furono eseguite nel 1902 usando i due condensatori ad aria descritti nella Memoria sopra detta; questi condensatori nella prima serie di misure erano riuniti in superficie ed avevano la capacità di cm. 14175; nella seconda serie di misure essi erano riuniti in serie e presentavano la capacità di cm. 3568.

Il circuito di scarica era formato da un filo di ferro dolce ben ricotto, dello spessore medio di cm. 0,9178, piegato secondo un cerchio di cm. 296 di diametro. Questo filo era fissato con quattro morsetti di ebanite ad una croce di legno che lo sorreggeva in aria lontano dalle pareti della stanza. Il filo, piegato in cerchio, aveva una lunghezza di cm. 929, mancando a completare il cerchio un tratto di quasi un centimetro che costituiva l'interruzione.

Un filo geometricamente identico a questo, ma di permeabilità uguale all'unità avrebbe avuto un coefficiente di autoinduzione per $n = 0$ di cm. 11355. Stabilivano le comunicazioni fra questo circuito il condensatore e lo spinterometro tre tubi di ottone che avevano complessivamente un coefficiente di autoinduzione di cm. 1693.

Nelle condizioni sperimentali in cui ci eravamo posti, potevamo contare in media 5 periodi completi in ogni scintilla nelle scariche più rapidamente oscillanti e quattro nelle più lente; per le prime raramente siamo riusciti

a misurare fino ad 8 periodi interi. Si era dunque in condizioni abbastanza buone.

In generale per ogni lastra si prendevano due misure, una sull'immagine dell'elettrodo superiore, l'altra sull'immagine dell'elettrodo inferiore: ciò ben s'intende, tutte le volte che era possibile, perchè talora le successive scintilline elementari costituenti la scarica scoccano in parti diverse degli elettrodi, ed in tal caso la fotografia che ne risulta riesce inadatta alla misura. Accade qualche altra volta che siano nette le immagini delle scintilline partenti da uno degli elettrodi e confuse quelle dell'altro elettrodo, così che non è sempre possibile eseguire la misura su tutte e due le serie delle scintilline che si hanno ai due elettrodi.

Riportiamo dal libro delle esperienze le due serie seguenti:

TABELLA I.

C = cm. 3568

Distanza esplosiva mm. 25.

Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato	Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato
1	5	0,000001580	9	7	0,000001424
3	4	1317	"	4	1406
4	5	1335	10	8	1512
"	5	1428	"	4	1465
5	6	1481	10 ^{bis}	6	1465
"	5	1506	"	6	1363
6	6	1470	12	7	1460
"	5	1469	"	7	1454
7	8	1453	13	5	1554
"	4	1478	"	5	1492

Valore medio: 0,000001455 \pm 0,000000006.

TABELLA II.

C = cm. 14175

Distanza esplosiva mm. 25.

Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato	Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato
15	4	0,000002953	17	4	0,000002856
"	5	2888	"	4	2927
16	3	2955	18	4	2820
"	5	2887	"	4	2835
			19	4	2916

Valore medio: 0,00000289 \pm 0,000000008,

Il valore medio è stato calcolato attribuendo ad ogni determinazione un peso uguale al numero di periodi contati.

Le misure ottenute con il ferro in circuito e specialmente quelle riportate nella 1^a tabella non hanno certamente la precisione che si sarebbe potuta ottenere in condizioni simili con circuiti di rame, poichè lo smorzamento della scarica diminuendo il numero delle scintille elementari raccorcia notevolmente la lunghezza della immagine sulla lastra e rende, specialmente per i periodi più brevi, grandemente dannosi alla esattezza delle misure i piccoli spostamenti della scintilla sugli elettrodi, e per di più fa sì che la differenza fra lo splendore delle successive scintilline componenti ogni scarica sia così grande, che le negative che si ottengono risultino molto diversamente impressionate nelle varie parti dell'immagine. Oltre a tutto questo può anche darsi benissimo, come vedremo meglio in seguito, che la scintilla avvenga in queste condizioni in modo meno regolare di quando il circuito è di materiale non magnetico e di poca resistenza. Così nella prima tabella abbiamo qualche numero che differisce dalla media di quasi il 10 %, mentre nella seconda tabella, che si riferisce a più lenti periodi, questo scartamento non supera il 2,5 %.

Ottenuta così la misura sperimentale del periodo, possiamo facilmente calcolare il valore di μ ricorrendo alle due relazioni:

$$(3) \quad \left(\frac{T_{\mu}}{T}\right)^2 L' = L_{\mu}$$

e

$$(4) \quad L'_{\mu} - L' = l \left(A + \sqrt{\frac{\mu \sigma_1}{2\pi p r^2}} \right) - l \left(A + \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi p r^2}} \right)$$

dove T_{μ} è il valore sperimentale del periodo col circuito di ferro, T il valore del periodo in un circuito geometricamente identico di rame, L' il coefficiente di autoinduzione dell'intero circuito col rame per il periodo misurato, L'_{μ} il valore sperimentale coefficiente di autoinduzione dell'intero circuito col ferro, σ_1 la resistenza specifica del ferro e σ quella del rame.

Queste formule presuppongono implicitamente:

1°) che l'effetto dello smorzamento sulla durata delle oscillazioni sia trascurabile;

2°) che la frequenza sia sufficientemente elevata perchè sia lecito applicare le formule (1) e (2) invece dei corrispondenti sviluppi in serie;

3°) che il valore dello smorzamento sia tanto piccolo da potersi trascurare la correzione indicata dal Barton.

L'esame delle fotografie ci mostra che lo smorzamento della scarica, pur essendo superiore assai a quello che si avrebbe in un circuito simile di rame, non è tuttavia tale da portare un sensibile aumento al valore del periodo. In pieno accordo col risultato di questo esame abbiamo che il va-

lore di $\frac{R^2}{4L^2}$ calcolato ponendo per R ed L i valori dati dalle (1) e (2) per valori di μ compresi fra 100 e 600, è appena qualche decimillesimo del valore di $\frac{1}{LC}$ e quindi è assolutamente trascurabile.

Per ciò che riguarda l'applicabilità delle formule (1) e (2), si osservi che nelle nostre esperienze si aveva sempre $n > 10^5$ e quindi

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}} > 3 \sqrt{\mu};$$

come si vede, qualunque sia il valore di μ , si oltrepassa di gran lunga il valore limite al cominciare del quale sono applicabili le (1) e (2).

Finalmente per ciò che riguarda la correzione calcolata dal Barton, si avverta che il valore massimo di k raggiunto nelle nostre esperienze, calcolato con la formula $k = R \sqrt{\frac{C}{L}}$, dove R ed L hanno i valori corrispondenti alla frequenza misurata, si è mantenuto inferiore a 0,1; ciò che vuol dire che la correzione da portarsi alla resistenza è stata inferiore al 5 %, e quella da apportarsi all'autoinduzione (che è ciò che ci interessa) dell'ordine di una ventina di centimetri su oltre 10000 e quindi trascurabile anche questa.

Resta dunque giustificato l'uso delle formule (3) e (4).

In queste due prime serie i valori di T furono calcolati in base alle dimensioni del circuito, prendendo per L' i valori corretti dati dalla (2). Ecco i risultati:

	I Serie	II Serie
$T_{\mu} =$	$1,455.10^{-6}$	$2,89.10^{-6}$
$T =$	$1,404.10^{-6}$	$2,80.10^{-6}$

L'influenza della permeabilità magnetica è, come si vede, assai piccola; ad ogni modo essa è però molto al di sopra degli errori sperimentali.

7. Abbiamo ultimamente eseguito una terza serie di ricerche su questo argomento, ed in queste abbiamo adoperato un condensatore a lastre di vetro che aveva una capacità di 98100 cm. e un circuito di filo di ferro dello spessore di mm. 2,44 piegato a forma di quadrato con i lati lunghi cm. 200.

Questa volta abbiamo creduto fosse più conveniente confrontare il periodo di oscillazione misurato quando la scarica attraversava il filo di ferro, con quello che si otteneva nelle stesse condizioni sostituendo al filo di ferro uno geometricamente identico di rame; ciò per evitare l'incertezza che si sarebbe potuta avere sul valore della capacità del condensatore avendo questo il vetro come dielettrico. Ad ogni modo vedremo che anche in questo caso l'accordo fra la misura e il calcolo per il filo di rame usato è stato ottimo.

La disposizione sperimentale era press'a poco la stessa di quella descritta per le esperienze precedenti; il circuito di scarica era costituito dallo spinterometro, dal quadrato di filo di ferro o di rame a seconda del caso e dai tre tubi di ottone che collegavano fra loro le varie parti del circuito col condensatore e presentavano un'autoinduzione di cm. 1232.

Per quanto passati alla stessa trafilatura, i due fili di rame e di ferro risultarono di diametro leggermente diverso, e precisamente il rame risultò di mm. 2,47, mentre il ferro era mm. 2,44.

Il filo di rame presentava un coefficiente di autoinduzione, per $n=0$, di cm. 10980, se avesse avuto esattamente il diametro del filo di ferro, il suo coefficiente di autoinduzione sarebbe stato cm. 11004; la differenza di di 24 cm. è assolutamente trascurabile in queste misure.

Riportiamo qui i risultati ottenuti col filo di rame:

Valore di T (misurato)

0,00000704

0,00000705

0,00000703

0,00000709

Valore medio: 0,00000705.

Come si vede, nel caso di circuiti fatti con fili di sostanze non magnetiche, le misure del periodo risultano molto precise. L'autoinduzione del filo di rame corretta secondo la formula di Lord Rayleigh per $T=0,00000705$ diviene cm. 10688 a cui aggiungendo cm. 1232 portati dalle congiunzioni, si ottiene per questo periodo il valore teorico dell'autoinduzione di cm. 11920. Calcolando ora il valore di T in base alla misura fatta della capacità del condensatore, si ottiene per T il valore 0,00000716 in buon accordo col valore sperimentale, ma un poco superiore, certamente perchè la misura della capacità del condensatore ha dato un valore più grande di quello corrispondente a questi periodi di oscillazione.

Sostituendo al filo di rame quello di ferro, abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

Valore di T (misurato)

0,00000815

0,00000772

0,00000805

0,00000762

0,00000765

0,00000773

Valore medio: 0,00000782.

Si aveva sopra ogni lastra l'immagine di 7 mezzi periodi e questa immagine occupava una lunghezza di circa 4 centimetri; si era dunque in

buone condizioni per la misura del periodo, e anche qui gli scostamenti dalla media che si riscontrano nei numeri sopra riferiti non sono tutti da attribuirsi all'incertezza che si può avere nella misura della lunghezza di queste immagini, ma sono piuttosto la prova che da caso a caso è variata l'intensità massima del campo, e che anche per oscillazioni così rapide entrano in conto i fenomeni di saturazione magnetica del ferro.

8. Raccogliamo adesso i risultati delle nostre misure di μ , mettendoli appunto in confronto con i valori della intensità massima del campo magnetico. Tale campo H alla superficie del filo è, come è noto, in unità assolute CGS elettromagnetiche

$$H = \frac{2I}{r} = \frac{4\pi CV}{T_{\mu} r},$$

dove I è l'ampiezza massima dell'intensità della corrente, C è la capacità, V è il potenziale di scarica ed r il raggio del filo. La differenza di potenziale esplosiva è stata nelle nostre esperienze 30 unità elettrostatiche; abbiamo dunque avuto i seguenti valori:

	Periodo	Intensità del campo	Permutabilità magnetica
Serie I	$1,455 \times 10^{-6}$	65	600
" II	$2,89 \times 10^{-6}$	180	240
" III	$7,82 \times 10^{-6}$	340	70

Come si vede col crescere di H si manifestano chiaramente i fenomeni di saturazione magnetica e si abbassa quindi la permeabilità magnetica media del ferro. La dipendenza del valore di μ da H è più che sufficiente per spiegare le differenze nei valori di μ trovati da noi e dagli altri sperimentatori.

Queste esperienze dunque ci mostrano:

1° che il ferro anche per periodi rapidi ($T = 0,00000146$) si comporta ancora come un materiale magnetico di suscettività elevata;

2° che la permeabilità cambia col cambiare della intensità del campo magnetizzante;

3° che la variabilità del valore di μ dipendentemente dalla intensità del campo magnetizzante rende impossibile l'applicazione delle solite formule relative all'autoinduzione e alla resistenza.

Probabilmente la durata delle successive oscillazioni componenti la scarica non si mantiene costante dal principio alla fine di questa; le misure fatte sulle nostre fotografie però, mentre ce ne danno un indizio, non ci permettono di asserirlo con assoluta certezza. Ad ogni modo è da aspettarsi che introducendo dei fili di ferro come nucleo in rocchetti attraversati dalle scariche, questi fenomeni si debbano manifestare, in maniera assai più evidente, ed è appunto quello che riferiremo in una prossima Nota.

Meccanica. — *Sul problema derivato di Dirichlet, sul problema dell'elettrostatica e sull'integrazione delle equazioni dell'elasticità.* Nota di G. LAURICELLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Il metodo di Neumann per la risoluzione del *problema derivato di Dirichlet* ⁽¹⁾ suggerisce il modo di risolvere lo stesso problema giovandosi del metodo di Fredholm per la risoluzione dell'ordinario *problema di Dirichlet* ⁽²⁾; giacchè questo metodo insegna a rappresentare una funzione armonica (quando è possibile) per mezzo di un doppio strato ⁽³⁾, e quello si fonda precisamente sulla trasformazione di uno strato in un doppio strato. La difficoltà, che si presenta nel metodo di Neumann ⁽⁴⁾, consiste nella dimostrazione della possibilità in ogni caso (per il problema che si studia) di tale trasformazione. Ebbene, i noti risultati di Fredholm sulle equazioni funzionali ⁽⁵⁾, possono servire, come qui mostrerò, a superare tale difficoltà e a darci nello stesso tempo la risoluzione del *problema fondamentale dell'elettrostatica*.

Le medesime considerazioni si possono ripetere circa all'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici. Così, nell'Art. II della presente Nota, dimostrerò l'esistenza degli integrali delle dette equazioni dell'elasticità, quando in superficie (del campo finito o infinito che si considera) sono dati i valori delle espressioni, che nelle mie due precedenti Note ⁽⁶⁾ indicavo con X_σ , Y_σ , Z_σ . Tali espressioni non sono precisamente quelle delle componenti di tensione; ma vi si rassomigliano molto; e non è improbabile che il problema analitico, che risolvo, possa essere utilizzato per la risoluzione del vero problema delle tensioni.

Si può pensare che il metodo, che adopero per risolvere il problema analitico testè enunciato, possa ripetersi senz'altro per la risoluzione del

⁽¹⁾ Qui considero per brevità il caso delle due dimensioni e faccio astrazione delle note considerazioni sulle funzioni armoniche coniugate, per la risoluzione del *problema derivato di Dirichlet* nel caso delle aree piane, allo scopo di comprendere il caso di un campo a tre o più dimensioni.

⁽²⁾ *Sur une nouvelle méthode pour la résolution du problème de Dirichlet*, Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1900, n. 1, Stockholm.

⁽³⁾ Cfr. l'Art. I della mia Nota: *Sulla risoluzione del problema di Dirichlet col metodo di Fredholm...* (Rend. Acc. Lincei, seduta del 2 giugno 1906).

⁽⁴⁾ Cfr. la mia Memoria: *Sull'integrazione delle equazioni della propagazione del calore*, Cap. I, § 4 [Mem. della Soc. it. delle Sc. (detta dei XL), ser. 3^a, t. XII].

⁽⁵⁾ *Sur une classe d'équations fonctionnelles*, Acta mathematica, t. 27.

⁽⁶⁾ Quella citata del 2 giugno e l'altra, che ha per titolo: *Sull'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Rend. Acc. Lincei, seduta del 22 aprile 1906).

problema analogo delle tensioni; ora ciò non è possibile, se si ha riguardo ai risultati fin qui noti sulle equazioni funzionali; poichè il *Kern* ⁽¹⁾ (secondo la denominazione di Hilbert) del quale faccio uso, dipendente appunto dalle espressioni $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$, da me introdotte, ha nel suo campo di variabilità un punto di infinito del *primo* ordine; mentre il *Kern*, a cui dà luogo la considerazione delle espressioni delle componenti di tensione, ha nel suo campo di variabilità un punto di infinito del *secondo* ordine.

In ciò che segue indicherò con $(F)_1$ la Nota del Fredholm sul *problema di Dirichlet*, con $(F)_2$ quella sulle *equazioni funzionali*, e con i simboli $(L)_1, (L)_2$ rispettivamente (in ordine cronologico) le mie due citate Note.

ART. I. — *Problema derivato di Dirichlet
e problema dell'elettrostatica.*

1. Sia $f(s)$ una qualsiasi funzione finita e continua dei punti di una linea piana C , assoggettata alla sola condizione ⁽²⁾:

$$(1) \quad \int_C f(s) ds = 0.$$

Come è noto, questa condizione è necessaria, se si vuole che $f(s)$ possa rappresentare i valori della derivata normale, nei punti di C , di una funzione armonica nel campo finito σ , limitato da questa linea.

Supposto che C soddisfaccia alle condizioni generali fissate al § 1 della $(L)_2$, si consideri lo *strato lineare*:

$$U(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_C \log r \cdot f(s) ds.$$

Si ha, come è noto, indicando con n_0 la normale a C nel punto s_0 ,

$$(2) \quad \lim_{p=s_0} \frac{dU}{dn_0} = \frac{1}{2} f(s_0) + \frac{1}{2\pi} \int_C f(s) \frac{d \log r_0}{dn_0} ds,$$

$$(3) \quad \lim_{p'=s_0} \frac{dU}{dn_0} = -\frac{1}{2} f(s_0) + \frac{1}{2\pi} \int_C f(s) \frac{d \log r_0}{dn_0} ds.$$

Si trasformi la $U(x, y)$, considerata nei punti del campo infinito σ' , in *doppio strato lineare*. Per questo è necessario e sufficiente che sia soddisfatta la condizione ⁽³⁾:

$$(4) \quad \int_C U(s) \cdot \Psi_1(s) ds = 0.$$

⁽¹⁾ La *funzione caratteristica*, secondo la denominazione del prof. Pincherle (*Acta math.*, T. I, p. 156; *Mem. della R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna*, T. III, S. 6^a, p. 143).

⁽²⁾ Le notazioni, qui adottate, sono quelle introdotte nell'Art. I della $(L)_2$.

⁽³⁾ Vedi: $(L)_2$, Art. I, § 3.

2. Per verificare la (4), studiamo dapprima la funzione $\Psi_1(s)$. I risultati del Fredholm (vedi (F)₂, § 6, n. 14) ci danno che la $\Psi_1(s)$ soddisfa all'equazione funzionale omogenea:

$$0 = \Psi_1(s_0) + \frac{1}{\pi} \int_c \frac{d \log r_0}{dn_0} \Psi_1(s) ds.$$

Allora, posto:

$$W(x, y) = -\frac{1}{2\pi} \int_c \log r \cdot \Psi_1(s) ds,$$

si avrà, scrivendo la (2) relativa alla $W(x, y)$,

$$(2') \quad \lim_{p=s_0} \frac{dW}{dn_0} = 0;$$

e quindi sarà in tutti i punti $p \equiv (x, y)$ dell'area σ (i punti di s inclusi):

$$(5) \quad W(x, y) = A \text{ (costante).}$$

Dunque lo *strato lineare* $W(x, y)$ nei punti di C prende il valore costante A ; ed inoltre, scrivendo la (3) relativa alla $W(x, y)$ e tenendo presente la (2)', risulta:

$$\lim_{p'=s_0} \frac{dW}{dn_0} = \Psi_1(s_0).$$

Questo risultato per il caso delle tre dimensioni si può interpretare nel seguente modo: *la funzione $\Psi_1(s)$ rappresenta la densità di una massa elettrica in equilibrio distribuita sulla superficie chiusa che si considera; in altri termini la funzione $\Psi_1(s)$ risolve il problema fondamentale dell'elettrostatica.*

3. Ciò premesso, risulta immediatamente dalla (5) e dalla (1), come si voleva dimostrare,

$$\begin{aligned} \int_c U(s) \cdot \Psi_1(s) ds &= \frac{1}{2\pi} \int_c \Psi_1(s) ds \int_c \log r_0 \cdot f(s') ds' = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_c f(s') ds' \int_c \log r_0 \cdot \Psi_1(s) ds = -A \int_c f(s') ds' = 0. \end{aligned}$$

Verificata la (4), indichiamo con (1):

$$V(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_c \frac{d \log r}{dn} \varphi(s) ds$$

il *doppio strato lineare* secondo cui si trasforma nel campo σ' lo *strato lineare* $U(x, y)$; e si consideri la funzione armonica:

$$H(x, y) = U(x, y) - V(x, y).$$

(1) Cfr. la (L)₂, Art. I, form. (4).

Poichè lo *strato lineare* $U(x, y)$, in forza della supposta continuità della $f(x)$, ammette le derivate normali nei punti di C e dalle sue due parti [cfr. le formole (2), (3)], poichè ancora il *doppio strato lineare* $V(x, y)$ nei punti di σ' coincide con la $U(x, y)$, avremo che questo *doppio strato lineare* ammetterà le derivate normali nei punti di C e dalla parte corrispondente al campo σ' ; e quindi ancora, in forza della continuità della $\varphi(s)$ e di un noto teorema di Liauponoff ⁽¹⁾, la $V(x, y)$ ammetterà le derivate normali nei punti di C dalla parte corrispondente al campo σ . Ciò posto, risulta finalmente dalle (2), (3) e dalle note formole sui *doppi strati lineari*:

$$\lim_{p=s_0} \frac{dH}{dn_0} = \lim_{p=s_0} \frac{dH}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dH}{dn_0} = \left(\lim_{p=s_0} \frac{dU}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dU}{dn_0} \right) - \left(\lim_{p=s_0} \frac{dV}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dV}{dn_0} \right) = f(s_0).$$

Quindi la funzione $H(x, y)$ risolve il problema derivato di Dirichlet per l'area finita σ .

Il problema derivato di Dirichlet per il campo infinito σ' si risolve nella medesima maniera. Avvertiremo in questo caso che, siccome per i campi finiti è sempre possibile rappresentare una funzione armonica per mezzo di un *doppio strato lineare* ⁽²⁾, così la condizione (1) non è necessaria, come per altro è notorio, e la discussione precedente si semplifica notevolmente.

ART. II. — *Integrazione delle equazioni dell'equilibrio elastico per dati valori di $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ in superficie.*

4. Riprendendo qui le notazioni introdotte nella $(L)_1$ e nell'Art. II della $(L)_2$, e supponendo soddisfatte per la superficie σ le condizioni poste nella $(L)_1$, si considerino le funzioni (analoghe agli *strati*):

$$(6) \quad \begin{cases} A(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} (u' X_{\sigma} + v' Y_{\sigma} + w' Z_{\sigma}) d\sigma, \\ B(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} (u'' X_{\sigma} + v'' Y_{\sigma} + w'' Z_{\sigma}) d\sigma, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

dove $X_{\sigma}, Y_{\sigma}, Z_{\sigma}$ sono funzioni qualsiasi dei punti di σ , assoggettate alla sola condizione della continuità.

⁽¹⁾ Sur certaines questions qui se rattachent..., Journal de Mathématiques, 1898 (pag. 299).

⁽²⁾ Cfr. la $(F)_1$, § 2.

Le espressioni (9) della $(L)_1$, corrispondenti ad $A(x, y, z)$, $B(x, y, z)$, $C(x, y, z)$, si possono scrivere:

$$(6)' \quad \left\{ \begin{aligned} L(x, y, z)_0 &= -\frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ X'_\sigma(x, y, z)_0 \cdot X_\sigma + Y'_\sigma(x, y, z)_0 \cdot Y_\sigma + \\ &\quad + Z'_\sigma(x, y, z)_0 \cdot Z_\sigma \} d\sigma, \\ M(x, y, z)_0 &= -\frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ X''_\sigma(x, y, z)_0 \cdot X_\sigma + \dots \} d\sigma, \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

nelle quali si è posto:

$$\begin{aligned} X'_\sigma(x, y, z)_0 &= \\ &= \frac{1}{2+k} \left\{ 2 + 3k \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos n_0 x + \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} \cos n_0 y + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \cos n_0 z \right), \\ Y'_\sigma(x, y, z)_0 &= X''_\sigma(x, y, z)_0 = \frac{3k}{2+k} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos n_0 x + \dots \right), \\ \dots \dots \dots \\ Y''_\sigma(x, y, z)_0 &= \frac{1}{2+k} \left\{ 2 + 3k \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 \right\} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos n_0 x + \dots \right), \\ \dots \dots \dots \end{aligned}$$

Osservando che le espressioni $X'_\sigma(x, y, z)_0$, $Y'_\sigma(x, y, z)_0$, ... sono formate ciascuna del prodotto di una funzione finita e continua per l'espressione $\left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos n_0 x + \dots \right)$, e ponendo mente alla supposta continuità delle funzioni X_σ , Y_σ , Z_σ , risulta ⁽¹⁾ che le espressioni $L(x, y, z)_0$, $M(x, y, z)_0$, ... hanno un significato anche quando il punto (x, y, z) si suppone su σ in p_0 , ed inoltre:

- (7) $\lim_{p=p_0} L(x, y, z)_0 = \frac{1}{2} X_\sigma(p_0) + L(p_0)$, $\lim_{p=p_0} M(x, y, z)_0 = \frac{1}{2} Y_\sigma(p_0) + M(p_0)$, ...
 (8) $\lim_{p'=p_0} L(x, y, z)_0 = -\frac{1}{2} X_\sigma(p_0) + L(p_0)$,

5. Osserviamo che se u, v, w sono integrali delle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici [eq. (1) della $(L)_1$] nel campo finito S , limitato

⁽¹⁾ Questo teorema è un'estensione di quello sulla derivata normale di uno strato, che abbiamo richiamato al § 1 per lo strato lineare. Esso si può dimostrare con considerazioni analoghe a quelle che conducono alla dimostrazione del menzionato teorema sulla derivata normale.

dalla superficie σ , le corrispondenti espressioni $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ [le (4) della $(L)_1$] devono necessariamente verificare le condizioni:

$$(9) \quad \int_{\sigma} X_{\sigma} d\sigma = \int_{\sigma} Y_{\sigma} d\sigma = \int_{\sigma} Z_{\sigma} d\sigma = 0.$$

Ciò premesso, *supponiamo date ad arbitrio nei punti di σ tre funzioni finite e continue $X_{\sigma}, Y_{\sigma}, Z_{\sigma}$, che verificano le condizioni (9).*

Si costruiscano con queste funzioni le espressioni $A(x, y, z), B(x, y, z), C(x, y, z)$, introdotte al § precedente, le quali, come è evidente, soddisfanno da per tutto alle equazioni indefinite dell'equilibrio. Vediamo se queste espressioni, considerate nei punti (x, y, z) del campo infinito S' , si possono rappresentare mediante le formole (10) della $(L)_2$ (analoghe ai *doppi strati*). Per ciò è necessario e sufficiente che sia soddisfatta la condizione [la (9) della $(L)_2$]:

$$(10) \quad \int_{\sigma} \{ A(\alpha, \beta) \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + B(\alpha, \beta) \cdot \Psi'_1(\alpha, \beta) + C(\alpha, \beta) \cdot \Psi''_1(\alpha, \beta) \} d\sigma = 0,$$

Ora *questa condizione è sempre soddisfatta*. Infatti si noti anzitutto che, in virtù dei risultati di Fredholm [vedi: (F)₂, § 2, n. 10 e § 6, n. 14], le funzioni $\Psi_1(\alpha, \beta), \Psi'_1(\alpha, \beta), \Psi''_1(\alpha, \beta)$, introdotte nell'Art. II della $(L)_2$, soddisfanno al sistema di equazioni funzionali omogenee:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= \Psi_1(\alpha_0, \beta_0) - \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{ X'_{\sigma}(\alpha_0, \beta_0; \alpha, \beta) \Psi_1(\alpha, \beta) + \\ &\quad + Y'_{\sigma}(\alpha_0, \beta_0; \alpha, \beta) \Psi'_1(\alpha, \beta) + Z'_{\sigma}(\alpha_0, \beta_0; \alpha, \beta) \Psi''_1(\alpha, \beta) \} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

dove le $X'_{\sigma}(\alpha_0, \beta_0; \alpha, \beta), \dots$ sono funzioni che si possono ottenere dalle espressioni $X'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha_0, \beta_0), \dots$, introdotte nelle $(L)_1, (L)_2$, scambiando le variabili α, β con le variabili α_0, β_0 , oppure supponendo nelle espressioni $X'_{\sigma}(x, y, z)_0, \dots$, introdotte nel § precedente, che il punto (x, y, z) sia su σ in $p_0 \equiv (\alpha_0, \beta_0)$.

Allora, posto:

$$\begin{aligned} A_1(x, y, z) &= \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ u' \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + v' \cdot \Psi'_1(\alpha, \beta) + w' \cdot \Psi''_1(\alpha, \beta) \} d\sigma = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ u' \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + u'' \cdot \Psi'_1(\alpha, \beta) + u''' \cdot \Psi''_1(\alpha, \beta) \} d\sigma, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_1(x, y, z) &= \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ u'' \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + \dots \} d\sigma = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ v' \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + \dots \} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_1(x, y, z)_0 &= \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \{ X'_{\sigma}(x, y, z)_0 \cdot \Psi_1(\alpha, \beta) + \\ &\quad + Y'_{\sigma}(x, y, z)_0 \cdot \Psi'_1(\alpha, \beta) + \dots \} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots; \end{aligned}$$

dove le $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$ soddisfano alle equazioni funzionali [confronta le (6) della (L)₂]:

$$-A(\alpha_0, \beta_0) = \varphi(\alpha_0, \beta_0) - \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{X'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha_0, \beta_0) \varphi(\alpha, \beta) + \dots\} d\sigma,$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \vdots \end{aligned}$$

Ora si considerino le funzioni:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} u(x, y, z) &= A(x, y, z) - \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{X'_{\sigma} \cdot \varphi(\alpha, \beta) + Y'_{\sigma} \cdot \psi(\alpha, \beta) + \dots\} d\sigma, \\ v(x, y, z) &= B(x, y, z) - \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{X''_{\sigma} \cdot \varphi(\alpha, \beta) + \dots\} d\sigma, \\ & \vdots \end{aligned} \right.$$

Dalle (13) segue che le $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$ nei punti $p' \equiv (x, y, z)$ del campo infinito S' sono identicamente nulle; sicchè le corrispondenti espressioni (4) della (L)₁, che indicheremo rispettivamente con \overline{X}_{σ} , \overline{Y}_{σ} , \overline{Z}_{σ} , saranno nulle su tutta la superficie σ ; e poichè le espressioni (9) della (L)₁ corrispondenti alle funzioni $A(x, y, z)$, $B(x, y, z)$, $C(x, y, z)$, date dalle (6), ossia le $L(x, y, z)_0$, $M(x, y, z)_0$, $N(x, y, z)_0$, date dalle (6)', in virtù della supposta continuità (§ 5) delle X_{σ} , Y_{σ} , Z_{σ} , ammettono limiti determinati e finiti per $p' = p_0$ [cfr. le formule (8)], ne segue che anche le espressioni analoghe $P_1(x, y, z)_0$, $Q_1(x, y, z)_0$, $R_1(x, y, z)_0$, corrispondenti ai sottrattori che compariscono nelle (14), ossia alle funzioni:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \{X'_{\sigma} \cdot \varphi(\alpha, \beta) + Y_{\sigma} \cdot \psi(\alpha, \beta) + Z'_{\sigma} \cdot \chi(\alpha, \beta)\} d\sigma,$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \vdots \end{aligned}$$

ammetteranno limiti determinati e finiti per $p' = p_0$; e quindi, in forza della continuità delle funzioni $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$ e di un teorema, analogo a quello citato (art. I) di Liapounoff ed enunciato alla fine del § 3 della (L)₁, risulterà ancora che le $P_1(x, y, z)_0$, $Q_1(x, y, z)_0$, $R_1(x, y, z)_0$ ammettono limiti determinati e finiti per $p = p_0$.

Ciò premesso, indicando con \overline{X}_{σ} , \overline{Y}_{σ} , \overline{Z}_{σ} le espressioni analoghe alle \overline{X}_{σ} , \overline{Y}_{σ} , \overline{Z}_{σ} , considerate dalla parte di σ che guarda lo spazio finito S , ossia le espressioni (4) della (L)₁ corrispondenti agli integrali (14) delle equazioni dell'equilibrio, considerati nei punti $p \equiv (x, y, z)$ di S , avremo finalmente dalle (7), (8) e dalle (10) della (L)₁:

$$\begin{aligned} \overline{X}_{\sigma}(p_0) &= \overline{X}_{\sigma}(p_0) - \overline{X}_{\sigma}(p_0) = \lim_{p=p_0} \{L(x, y, z)_0 - P_1(x, y, z)_0\} - \\ & - \lim_{p'=p_0} \{L(x, y, z)_0 - P_1(x, y, z)_0\} = \lim_{p=p_0} L(x, y, z)_0 - \lim_{p'=p_0} L(x, y, z)_0 - \\ & - \lim_{p=p_0} P_1(x, y, z)_0 - \lim_{p'=p_0} P_1(x, y, z)_0 = \overline{X}_{\sigma}(p_0), \\ \overline{Y}_{\sigma}(p_0) &= Y_{\sigma}(p_0), \quad \overline{Z}_{\sigma}(p_0) = Z_{\sigma}(p_0). \end{aligned}$$

Adunque le funzioni $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, date dalle formole (14), soddisfanno nei punti del campo S alle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici isotropi e, nei punti di σ , le corrispondenti espressioni (4) della $(L)_1$ coincidono con le funzioni arbitrariamente date $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$.

Il problema analogo per il campo infinito S' si risolve nella medesima maniera, con l'avvertenza che in questo caso le condizioni (9) non sono necessarie e le considerazioni precedenti si semplificano notevolmente.

Matematica. — *Su un lemma del Poincaré.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

1. Il Poincaré nella sua nota Memoria: *Sur les équations de la Physique Mathématique* ⁽¹⁾, enunciò il seguente teorema:

Si abbia una funzione della forma $f(x, y) = \alpha_1 f_1(x, y) + \alpha_2 f_2(x, y) + \dots + \alpha_n f_n(x, y)$ dove le $f_i(x, y)$ sono funzioni linearmente indipendenti del punto (x, y) mobile in un campo D e le α_i sono costanti arbitrarie. Si possono sempre scegliere le α_i in modo che, almeno quando n sia sufficientemente grande, il rapporto

$$\frac{\iint_D A_1 f \, dx \, dy}{\iint_D f^2 \, dx \, dy}$$

sia maggiore di un numero L_n dipendente solamente dal campo D e tale che $\lim_{n \rightarrow \infty} L_n = \infty$.

Questo teorema posero a fondamento delle loro ricerche parecchi autori che dopo il Poincaré si occuparono del problema di Dirichlet ed in particolar modo del metodo di Neumann e della teoria delle funzioni fondamentali ⁽²⁾. Recentemente però il prof. Lauricella ⁽³⁾ mosse una notevole obiezione alla dimostrazione del Poincaré. Il Poincaré per giungere al teorema sopra enunciato dimostrava anzitutto il lemma preliminare seguente:

Se una funzione $f(x, y)$ in un campo convesso D la cui massima corda non superi l soddisfa all'equazione $\iint_D f(xy) \, dx \, dy = 0$ si ha

⁽¹⁾ Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, 1894, § III, pag. 70 e seg. Vedi anche la Memoria dell'American Journal, tomo XII, portante lo stesso titolo.

⁽²⁾ Cfr. specialmente i lavori dello Steckloff, dello Zaremba, del Liapounoff.

⁽³⁾ Lauricella, *Sull'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici.* Annali di Matematica Serie 3^a, Vol. XI, 1903.

$\frac{\iint_D A_1 f \, dx \, dy}{\iint_D f^2 \, dx \, dy} > \frac{16}{9l^2}$. Dopo di che, preso un campo D che si potesse spezzare in un numero finito p di campi convessi D_i la cui massima corda fosse l , supposto $n > p$, determinando le α_i in modo che in ognuno dei campi D_i fosse soddisfatta l'equazione $\iint_{D_i} f \, dx \, dy = 0$ risultava che anche

per l'intero campo si aveva $\frac{\iint_D A_1 f \, dx \, dy}{\iint_D f^2 \, dx \, dy} = \frac{16}{9l^2}$. Facendo crescere il numero

mero p e con esso il numero n , si poteva rendere piccolo a piacere l ; onde si otteneva il teorema enunciato.

Bisognava però ammettere a tal fine che un campo D si possa sempre spezzare in un numero finito di campi convessi: ora il Lauricella osservò che ciò non è sempre possibile. Basta infatti che il campo abbia un tratto del contorno regolare, ma tale che in ogni punto del tratto la tangente giaccia, almeno in un certo intorno del punto, entro il campo, perchè il campo non si possa più spezzare in un numero finito di campi convessi.

Nella presente Nota mi propongo di rimuovere, almeno per una estesa classe di campi, l'obbiezione del prof. Lauricella. In una Nota successiva mostrerò come i campi ordinariamente studiati rientrino nella classe di quelli per cui qui è dimostrato valido il teorema.

2. Comincerò perciò col sostituire al lemma preliminare del Poincaré, un nuovo lemma riferentesi ad una classe di contorni più estesa di quella dei contorni convessi.

Supponiamo che sia D un campo convesso rispetto ad un suo punto interno O , e cioè tale che ogni retta per O incontri il contorno di D in soli due punti. Possiamo supporre che O sia l'origine. Sia D_1 il massimo cerchio contenuto in D col centro nel punto O , l il suo raggio; D_2 l'area interna a D esterna a D_1 ; L la massima distanza di O dal contorno di D ; sia τ l'area di D_1 : $\tau = \pi l^2$. Sia infine $f(x, y)$ una funzione che in D soddisfaccia all'equazione

$$(1) \quad \iint_D f(x, y) \, dx \, dy = 0.$$

Si indichi con $x'y'$ un qualunque punto interno a D_1 : sarà in virtù di (1)

$$\iint_D f^2(x, y) \, dx \, dy < \iint_D [f(x, y) - f(x', y')]^2 \, dx \, dy$$

e quindi ancora

$$\begin{aligned}
 \iint_D f^2(x, y) dx dy &< \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_D [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy = \\
 \text{(I)} \quad &= \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy + \\
 &+ \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_2} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy.
 \end{aligned}$$

Esaminiamo successivamente gli integrali del secondo membro.

3. L'analisi relativa al primo integrale è quella stessa usata dal Poincaré. Basta infatti osservare che ponendo $\varphi(x, y) = f(x, y) - c$ si può disporre della costante c in modo che $\iint_{D_1} \varphi(x, y) dx dy = 0$; e l'integrale

$\iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy$ non differirà dall'integrale $\iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [\varphi(x, y) - \varphi(x', y')]^2 dx dy$ poichè evidentemente

$\varphi(x, y) - \varphi(x', y') = f(x, y) - f(x', y')$. Analogamente $\iint_{D_1} \mathcal{A}_1 \varphi dx dy =$

$\iint_{D_1} \mathcal{A}_1 f dx dy$. Ma allora si ha $\iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [\varphi(x, y) - \varphi(x' y')]^2 dx dy =$

$2\tau \iint_{D_1} \varphi^2(x, y) dx dy$; ora considerando che, essendo il campo D_1 un

cerchio di raggio l , è convesso e la sua massima corda è $2l$, si potrà ad esso applicare il lemma del Poincaré pei campi convessi e si avrà

$$\frac{\iint_{D_1} \varphi^2(x, y) dx dy}{\iint_{D_1} \mathcal{A}_1 \varphi dx dy} < \frac{9l^2}{4}. \text{ E, di nuovo passando agli integrali relativi}$$

alla funzione $f(xy)$, si avrà

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy = \\
 \text{(II)} \quad &= 2 \iint_{D_1} \varphi^2(x, y) dx dy < \frac{9}{2} l^2 \iint_{D_1} \mathcal{A}_1 \varphi dx dy = \frac{9}{2} l^2 \iint_{D_1} \mathcal{A}_1 f dx dy.
 \end{aligned}$$

4. Esaminiamo ora il secondo integrale di (I). Introduciamo perciò un sistema di coordinate polari di centro O : siano r, φ le coordinate del punto (x, y) ; r', φ' quelle di (x', y') : sia R_φ il valore di r nel punto in cui il raggio

di anomalia φ incontra il contorno D. Si avrà

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_2} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy = \\
 (2) \quad & = \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(r, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r dr d\varphi = \\
 & = \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [\{f(r, \varphi) - f(l, \varphi)\} + \\
 & \quad + \{f(l, \varphi) - f(r', \varphi')\}]^2 r dr d\varphi.
 \end{aligned}$$

Ma si ha notoriamente $(a + b)^2 \leq 2(a^2 + b^2)$: quindi da (2) si deduce

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\tau} \iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_2} [f(x, y) - f(x', y')]^2 dx dy \leq \\
 (III) \quad & \leq \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr d\varphi + \\
 & + \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r dr d\varphi.
 \end{aligned}$$

Consideriamo il primo degli integrali del secondo membro: l'integrando in esso non dipende da r' , φ' : eseguendo l'integrazione rispetto a queste variabili, si avrà quindi

$$\begin{aligned}
 & \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr d\varphi = \\
 (3) \quad & = 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr.
 \end{aligned}$$

Ma si ha, procedendo in modo analogo a quello tenuto dal Poincaré nella citata Memoria,

$$f(r, \varphi) - f(l, \varphi) = \int_l^r \frac{\partial f}{\partial \beta} d\beta$$

dove con β intendiamo una variabile equivalente ad r . E quindi per il noto teorema di Schwarz $(\int \varphi \psi dx)^2 < \int \varphi^2 dx \cdot \int \psi^2 dx$, si avrà

$$[f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 = \left(\int_l^r \frac{\partial f}{\partial \beta} d\beta \right)^2 < (r - l) \int_l^r \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)^2 d\beta.$$

Sostituendo in (3)

$$\begin{aligned}
 & 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr < \\
 (4) \quad & < 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} (r - l) r dr \int_l^r \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)^2 d\beta = \\
 & = 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)^2 d\beta \int_\beta^{R_\varphi} (r - l) r dr = \\
 & = 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)^2 \left[\frac{1}{3} (R_\varphi^3 - r^3) - \frac{1}{2} l (R_\varphi^2 - r^2) \right] dr.
 \end{aligned}$$

Ma il massimo valore di $\frac{1}{3}(R_\varphi^3 - r^3) - \frac{1}{2}l(R_\varphi^2 - r^2)$ si ha per $r = l$ ed allora esso è

$$\frac{1}{3}(R_\varphi^3 - l^3) - \frac{1}{2}l(R_\varphi^2 - l^2) < \frac{1}{3}R_\varphi^3 < \frac{L^3}{3}.$$

Quindi sarà

$$(5) \quad 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr < \frac{2}{3} L^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 dr.$$

D'altra parte, poichè è $\mathcal{A}_1 f \geq \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2$ e nel campo D_2 è sempre $r > l$, si ha

$$(6) \quad \iint_{D_1} \mathcal{A}_1 f dx dy > \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 r dr > l \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 dr$$

Dalle (3) (5) (6) si deduce

$$(IV) \quad \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r dr d\varphi < \frac{2}{3} \frac{L^3}{l} \iint_{D_2} \mathcal{A}_1 f dx dy.$$

Passiamo al secondo integrale di (III). Si ha, poichè l'integrando è indipendente da r ,

$$(7) \quad \begin{aligned} & \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r dr d\varphi = \\ & = \frac{1}{\tau} \int_0^{2\pi} [R_\varphi^2 - l^2] d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^l [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r' dr' \leq \\ & \leq \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^l [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r' dr'. \end{aligned}$$

Questo ultimo integrale dipende dalle sole variabili r', φ, φ' . Facciamo il seguente cambiamento di coordinate:

$$\varrho = \varphi, \vartheta = \sqrt{r'^2 + l^2 - 2lr' \cos(\varphi' - \varphi)}, \vartheta = \arctg \frac{r' \sin(\varphi' - \varphi)}{l - r' \cos(\varphi' - \varphi)}.$$

In altri termini riferiamo il punto $M' \equiv (r', \varphi')$ ad un sistema di coordinate polari ϱ, ϑ avente per polo (l, φ) e per asse polare la congiungente O con (l, φ) . Con ciò $f(l, \varphi) - f(r', \varphi')$ diviene una funzione $\psi(\varrho, \varphi, \vartheta)$, nulla per $\varrho = 0$; e la derivata di ψ rapporto a ϱ sarà la derivata di $f(x', y')$ secondo la congiungente i punti M' e (l, φ) ; quindi sarà $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho}\right)^2 < \mathcal{A}_1 f$,

$$\psi(\varrho, \varphi, \vartheta) = \int_0^\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} d\varrho.$$

L'integrale dell'ultimo membro di (7) diverrà

$$(8) \quad \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta) \varrho d\varrho.$$

Ma dalle precedenti osservazioni risulta $\psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta) = \left(\int_0^\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} d\varrho \right)^2 < < \varrho \int_0^\varrho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)^2 d\beta$ dove con β si indica la stessa variabile che ϱ . Con ciò per l'integrale (8) si ha

$$(9) \quad \begin{aligned} & \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta) \varrho d\varrho < \\ & < \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \varrho^2 d\varrho \int_0^\varrho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)^2 d\beta = \\ & = \frac{L^2}{3\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} (8l^3 \cos^3 \vartheta - \varrho^3) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \right)^2 d\varrho. \end{aligned}$$

Ma $8l^3 \cos^3 \vartheta - \varrho^3 = (2l \cos \vartheta - \varrho) (4l^2 \cos^2 \vartheta + 2\varrho l \cos \vartheta + \varrho^2) \leq \leq 12l^2(2l \cos \vartheta - \varrho)$. Dunque da (9) si ottiene ricordando che $\tau = \pi l^2$

$$(10) \quad \begin{aligned} & \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \varrho \psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta) d\varrho < \\ & < \frac{4L^2}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} (2l \cos \vartheta - \varrho) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \right)^2 d\varrho < \\ & < \frac{4L^2}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} (2l \cos \vartheta - \varrho) \mathcal{A}_1 f d\varrho \end{aligned}$$

$\mathcal{A}_1 f$ essendo preso nel punto M' .

Facciamo il seguente mutamento di variabili

$$\varrho_1 = 2l \cos \vartheta - \varrho, \quad \vartheta = \vartheta, \quad \varphi_1 = 2\vartheta - \varphi$$

ϱ_1, ϑ non saranno che le coordinate di M' nel sistema che ha per polo il punto (l, φ_1) e per asse polare la congiungente questo punto con O . L'ultimo integrale di (10) diverrà

$$\frac{4L^2}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \varrho_1 \mathcal{A}_1 f d\varrho_1.$$

Ma le ultime due integrazioni danno $\int \int_{D_1} \mathcal{A}_1 f dx dy$, quindi questo integrale sarà uguale a $8L^2 \int \int_{D_1} \mathcal{A}_1 f dx dy$. Radunando di qui e dalle (7)

(9) (10) segue

$$(V) \quad \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r dr d\varphi < 8L^2 \iint_{D_1} A_1 f dx dy.$$

5. Dalle disuguaglianze (I) (II) (III) (IV) (V) si deduce

$$\begin{aligned} \iint_D f(x, y) dx dy &< \\ &< \left(\frac{9}{2} l^2 + 8L^2 \right) \iint_{D_1} A_1 f dx dy + \frac{2}{3} \frac{L^3}{l} \iint_{D_2} A_1 f dx dy < \\ &< 13L^2 \iint_{D_1} A_1 f dx dy + \frac{2}{3} \frac{L^3}{l} \iint_{D_2} A_1 f dx dy. \end{aligned}$$

Quindi possiamo enunciare il lemma seguente:

Se una funzione $f(x, y)$ in un campo D convesso rispetto ad un punto O le cui distanze massima e minima dal contorno di D siano L ed l soddisfa all'equazione

$$\iint_D f(x, y) dx dy = 0$$

si ha

$$\frac{\iint_D A_1 f dx dy}{\iint_D f^2 dx dy} > K$$

dove K è il minore dei due numeri $\frac{3l}{2L^3}, \frac{1}{13L^2}$.

Questo lemma fa l'ufficio del lemma preliminare del Poincaré. Per passare da esso al teorema che abbiamo in vista, basterà ormai seguire il processo del Poincaré già accennato al n. 1: così il teorema sarà dimostrato per tutti quei campi che si possono spezzare in campi convessi rispetto ad un punto e tali di più che coll'impiccolire di questi si possa fare in modo che K diventi arbitrariamente grande. Ci riserviamo di mostrare in una Nota successiva che ciò è possibile per campi assai generali.

Fisica. — *Separazione del radio-torio dai sali di torio*. Nota di G. A. BLANC e O. ANGELUCCI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

La separazione dai sedimenti della sorgente termale di Echaillon di prodotti i quali, pur presentando tutti i caratteri radioattivi sinora ritenuti distintivi del torio, sono dotati di un'attività e di un potere emanante oltre 3000 volte superiori a quelli di un ugual peso del corrispondente sale di torio, ha dimostrato l'esistenza in quei fanghi del nuovo elemento radio-torio (¹). L'identità suddetta dei caratteri radioattivi del nuovo elemento con quelli sinora riscontrati nei sali di torio portava alla conclusione, già enunciata da uno di noi un anno fa (²), che l'attività presentata dagli ordinari sali di torio fosse dovuta, non già ad una proprietà del torio medesimo, ma alla presenza in esso di tracce del nuovo elemento, tracce difficilmente separabili in conseguenza della grande similitudine dei caratteri chimici delle due sostanze.

Ciò tuttavia non costituiva sino ad ora che un'ipotesi, la quale, per quanto potesse apparire verosimile, richiedeva ancora una conferma sperimentale diretta. Tale appunto è stato lo scopo della ricerca di cui diamo ora i risultati.

La separazione del radio-torio dai fanghi di Echaillon ci faceva sperare che l'applicazione del medesimo procedimento (³) ad un sale di torio potesse servire ad estrarre, almeno in parte, il radio-torio che si riteneva essere in esso contenuto.

Furono perciò fatti ripetuti tentativi aggiungendo alla soluzione di varie centinaia di grammi di nitrato e cloruro di torio della Casa de Haen, delle quantità più o meno grandi di nitrato o cloruro di calcio e facendo poi precipitare il calcio sotto forma di solfato. Benchè il solfato di calcio che precipita dalla soluzione cloridrica dei sedimenti di Echaillon trascini la totalità del radio-torio che trovasi in essa, purtuttavia la medesima precipitazione, eseguita ripetutamente e nelle più svariate condizioni, in seno ad una soluzione di torio, non ha mai dato i risultati che sembravano doversi logicamente aspettare.

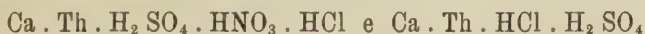
Le soluzioni di nitrato e di cloruro di torio sciolgono notevoli quantità di solfato di calcio, ed il più delle volte si è ottenuto un precipitato di solfato di torio, il quale, in quelle condizioni, era meno solubile del solfato di calcio.

(¹) Rendic. R. Acc. d. Lincei, XV, 1° sem. 1906, pag. 328 e pag. 349.

(²) Congrès Intern. de Radiologie. Liège 1905.

(³) Rendic. R. Acc. d. Lincei, XV, 1° sem. 1906, pag. 497.

Aggiungendo dell'alcool (vedi procedimento per estrazione del radio-torio dai sedimenti) alle soluzioni contenenti:



non si è potuto ottenere sino ad ora alcun precipitato dimostrante lo stato di equilibrio della soluzione. Quel che si è potuto constatare è che l'equilibrio varia moltissimo con la temperatura e con la concentrazione dei componenti.

Neanche aggiungendo una piccola quantità di ossalato ammonico ad una soluzione di nitrato di torio e cloruro di calcio, si ottenne alcun risultato. Il precipitato non presentava infatti una notevole attività.

Fu quindi fatta una serie di tentativi per vedere se il ferro ed il platino allo stato colloidale avessero la proprietà di trascinare la sostanza attiva, ma senza risultato. Così pure non condusse a nessun risultato l'applicazione a soluzioni di torio di varia concentrazione di un metodo suggeritoci dal prof. Trillat, metodo basato sulla proprietà che hanno certi precipitati organici di trascinare certe sostanze contenute allo stato di tracce in soluzioni saline.

Furono pure fatti numerosi tentativi per raggiungere la separazione per via elettrolitica. Questi tentativi, benchè non abbiano raggiunto lo scopo che ci eravamo prefissi, ci hanno condotto alla constatazione di alcuni fatti degni di nota riguardanti la separazione dei prodotti di trasformazione del torio, che verranno esposti in un'ulteriore Nota.

Finalmente fu da noi tentato un metodo basato sulla proprietà che ha il radio-torio di essere trascinato da un precipitato di solfato di bario prodotto nella sua soluzione. A 100 grammi di nitrato di torio in soluzione molto concentrata vennero aggiunti prima 10 grammi di cloruro di bario, ed in seguito una quantità di acido solforico sufficiente a precipitare la totalità del bario. Il precipitato tuttavia non si produsse, rimanendo la soluzione limpida per molti giorni. Il liquido venne quindi riscaldato ed agitato, ed in tal modo finalmente fu possibile ottenere dapprima un lieve intorbidamento e finalmente una precipitazione di parte del bario sotto forma di solfato.

Questo solfato di bario mostrava, appena separato dalla soluzione, un'attività intensa, considerevolmente superiore a quella del suo peso di idrato di torio in equilibrio radioattivo. Quest'attività incominciò a decrescere seguendo dapprima la legge caratteristica della disattivazione del torio X, ma poi scostandosene sempre più, finchè, dopo circa tre settimane, l'attività del solfato di bario si mantenne sensibilmente costante.

Rimaneva peraltro da vedere se questa attività residua non dovesse attribuirsi a torio che fosse stato eventualmente trascinato dal precipitato di solfato di bario, giacchè il potere radioattivo di quest'ultimo era, a questo punto, inferiore a quello di un ugual peso di idrato di torio. Detto solfato venne perciò convertito in carbonato mediante fusione con carbonato sodico.

La soluzione dei solfati così formati, come pure le acque di lavaggio, trattate con ammoniaca, non diedero precipitati notevolmente attivi. La soluzione cloridrica dei carbonati insolubili in acqua diede invece, mediante ammoniaca, un tenue precipitato di alcuni centigrammi d'idrato di torio, contenente tracce di ferro, il quale appena preparato, presentava un'attività circa 10 volte superiore a quella dell'idrato di torio allo stato di equilibrio radioattivo; coll'andare del tempo quest'attività crebbe, mentre in pari tempo si manifestava il potere emanante che in principio era minimo. L'attività finale di questo prodotto si può ritenere pari a 30 unità toriche.

Tale attività è di tipo torio puro; non esiste infatti traccia apprezzabile di un'attività di tipo radio o attinio ⁽¹⁾.

Visto l'esito di quest'esperienza, venne deciso di ripeterla in grande, adoperando all'uopo sei chilogrammi di nitrato di torio, nella speranza di poter in tal modo, oltrecchè confermare il risultato già raggiunto, anche ottenere dei prodotti abbastanza attivi da permettere uno studio più completo delle proprietà fisiche e chimiche del nuovo elemento.

I sei chilogrammi di torio vennero sciolti in circa quattro litri d'acqua; alla soluzione vennero aggiunti circa 60 grammi di idrato di bario e poi la quantità corrispondente di acido solforico. A freddo, come già nel caso dei 100 gr., non si poté osservare alcun precipitato. Riscaldando il liquido quasi all'ebollizione ed agitandolo vivamente per lungo tempo fu possibile ottenere la precipitazione di circa gr. 30 di solfato di bario, i quali vennero raccolti ed accuratamente lavati con acqua, in modo da eliminare il nitrato di torio che poteva essere stato trascinato.

Questi solfati presentavano, nei primi giorni successivi alla loro preparazione, un'attività considerevole. Questa attività andò tuttavia scemando col tempo, e le misure eseguite su una piccola porzione della massa totale del precipitato mostrarono che la legge di decremento era in principio simile a quella propria del torio X. Dopo un certo tempo tuttavia, come era stato per il caso dei solfati ottenuti dai 100 gr., la disattivazione andò sempre più scostandosi dalla legge suddetta, finchè, dopo un mese circa, si poté constatare che l'attività del precipitato, ridotta ad una piccola frazione del suo valore primitivo, si manteneva costante.

I solfati vennero quindi fusi con carbonato sodico ed il residuo insolubile in acqua, dopo essere stato diligentemente lavato, venne sciolto in acido cloridrico e trattato con ammoniaca, avendo cura che l'anidride carbonica dell'aria non potesse reagire formando carbonato di bario.

In tal modo fu ottenuto qualche milligrammo di idrato, evidentemente in massima parte di torio, il quale appena separato presentava un'attività

⁽¹⁾ Questi risultati vennero da noi consegnati in un plico suggellato, depositato presso la R. Accademia dei Lincei in data 4 marzo 1906.

pari a circa 1000 unità toriche (sebbene fosse quasi del tutto privo di potere emanante), ma che coll'andar del tempo, ha acquistato una attività ed un potere emanante che si possono ritenere all'incirca 5000 volte superiori a quelli di un ugual peso di idrato di torio, allo stato di equilibrio radioattivo, ottenuto dallo stesso nitrato adoperato nell'esperienza.

Anche in questo caso furono eseguite accurate misure per accertare se parte almeno di quest'attività fosse da attribuirsi a tracce di radio o di attinio; dall'esito di queste prove risulta in modo evidente che l'ipotesi suddetta dev'essere definitivamente abbandonata.

CONCLUSIONE.

Da ciò che precede rimane direttamente provato che *i sali di torio devono la loro attività alla presenza di tracce di un elemento intensamente attivo, il radio-torio.*

Questo elemento, benchè sia dotato di proprietà chimiche molto simili a quelle del torio medesimo, può venire da questo parzialmente separato mediante le operazioni descritte sopra.

Resta pertanto aperto il quesito se il radio-torio sia o no un prodotto di trasformazione del torio. Un modo per accertarlo sarebbe di poter ottenere del torio privo di radio-torio, e vedere se esso va gradatamente acquistando delle proprietà radio attive.

A tal uopo bisognerebbe disporre di un preparato di torio al quale fosse stata asportata una quantità di radio-torio sufficiente a diminuirne l'attività in modo sensibile. Si è per ora ben lontani da un tale risultato; nelle operazioni da noi eseguite sui sei chilogrammi di nitrato di torio si può considerare che il radio-torio separato corrisponda alla quantità totale contenuta in una diecina di grammi di torio al massimo, vale a dire che si è potuto estrarre dalla massa una quantità dell'ordine del millesimo di quella totale contenutavi.

Aggiungeremo che sono ora in corso varie esperienze intorno alla proprietà del radio-torio; un preparato di radio-torio nel quale il torio non esiste in quantità apprezzabile è stato tempo fa chiuso ermeticamente entro una campana munita di un elettroscopio, e delle misure della ionizzazione dell'aria nell'interno della campana vengono eseguite di quando in quando allo scopo di vedere se sia possibile accertare una qualche diminuzione nell'attività di questo corpo. È chiaro che una diminuzione di attività, tenuto conto della costanza dell'attività dei sali di torio, sarebbe una prova che il radio-torio è effettivamente un prodotto di trasformazione del torio.

Un'altra delle esperienze in corso è destinata a stabilire se il radio-torio ed i suoi successivi prodotti di trasformazione diano origine, come termine della loro disintegrazione, ad elio, o ad un altro qualunque dei gas rari. Sir William Ramsay ha osservato la presenza di notevoli quantità di

elio nel minerale torianite dal quale Hahn ha estratto del radio-torio. Ma la torianite contiene anche del radio, per cui la constatazione di Ramsay non basta a stabilire se l'elio si debba considerare come un prodotto finale della disintegrazione, oltrechè del radio, anche del radio-torio.

Ci sia finalmente lecito il ringraziare sentitamente il prof. Balbiano il quale ha messo a nostra disposizione il suo laboratorio, ed il prof. Sella il quale ci è stato largo di preziosi consigli durante il corso di queste ricerche.

Fisica. — *Sulla sensibilità del detector magneto-elastico* ⁽¹⁾.

Nota di L. TIERI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Nel 1858 G. Wiedemann ⁽²⁾ trovò che un filo di ferro, magnetizzato circolarmente, acquista una magnetizzazione longitudinale quando viene torto: in seguito ⁽³⁾ egli ne determinò il ciclo d'isteresi magneto-elastico corrispondente.

Recentemente H. Gerdien ⁽⁴⁾ ha trattato lo stesso problema, determinando l'influenza che ha la torsione sul momento magnetico dei fili di nickel e di ferro magnetizzati circolarmente.

In una mia precedente Nota ⁽⁵⁾ ho riferito sulla grande sensibilità che acquista il detector magneto-elastico quale rivelatore di onde hertziane, quando si tiene magnetizzato circolarmente il fascio di fili di ferro; e nel presente lavoro ho ricercato la dipendenza di tale sensibilità dalla forma del ciclo. Per far ciò, ho determinato il ciclo d'isteresi magnetica per torsione d'un filo di ferro magnetizzato circolarmente, riportando come ascisse gli angoli di torsione e come ordinate i momenti magnetici dati da un magnetometro astatico a riflessione. Mentre si ripercorreva lo stesso ciclo, un telefono indicava, in ogni punto di questo, la sensibilità del filo quale rivelatore di onde elettro-magnetiche. — I risultati ottenuti sono i seguenti:

1° La sensibilità d'un filo di ferro alle onde hertziane, quando gli si fa percorrere un determinato ciclo d'isteresi magnetica per torsione, dipende dalla inclinazione sull'asse delle ascisse della curva che chiude il ciclo, e precisamente aumenta con l'aumentare di detta inclinazione, come per cicli puramente magnetici già è noto avvenire ⁽⁶⁾. E siccome una magnetizzazione circolare del filo di ferro ha per effetto di aumentare di molto

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica nella R. Università di Roma.

⁽²⁾ Elektrizität, vol. 3°, pag. 671.

⁽³⁾ Ann. der Physik, 1886, vol. 27, pag. 376.

⁽⁴⁾ Ann. der Physik, 1904, vol. 14, pag. 51.

⁽⁵⁾ Rend. Acc. dei Lincei, 1906, 1° sem., pag. 164.

⁽⁶⁾ Wilson, *Report of the British Association at Belfast*, 1902.

detta inclinazione, resta spiegata l'influenza della magnetizzazione circolare nel detector magneto-elastico.

2° Tenendo magnetizzato circolarmente il filo di ferro con corrente che non lo riscaldi sensibilmente e costruendo il ciclo d'isteresi magnetica per torsione, entro determinati limiti, l'area di esso ciclo è relativamente grande, e l'inclinazione della curva che la limita è grande per gli angoli di torsione, piccola per quelli di detorsione. Aumentando l'intensità della corrente magnetizzante, detta area va diminuendo, ed esiste una corrente per la quale i due rami del ciclo quasi coincidono assumendo un andamento pressochè rettilineo. Anche in questo caso il filo è sensibile alle onde e la sensibilità si mantiene quasi costante lungo tutto il percorso. È da osservare però che per correnti molto intense lo studio dei cicli d'isteresi si complica, in quanto entra in giuoco il riscaldamento del filo di ferro.

3° La sensibilità d'un filo di ferro magnetizzato circolarmente, quale rivelatore di onde elettriche, dipende anche dalla tensione a cui esso è sottoposto; e precisamente col crescere del peso tensore, prima cresce, raggiunge un massimo e poi diminuisce.

Cristallografia. — *Studio cristallografico di alcuni sali doppi dell'idrazina* ⁽¹⁾. Nota del dott. FRANCESCO RANFALDI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Sali doppi di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

Il prof. A. Ferratini ed il dott. A. Laganà ottennero ⁽²⁾ questi due sali, i quali derivano l'uno dall'altro e dal colore in cui cristallizzano furono fra loro distinti in *sale azzurro* e *sale verde*.

Sale doppio azzurro di cloruro rameico
e di cloridrato di idrazina.



Si ebbe dopo lunga esposizione all'aria dalle acque madri concentrate a moderata temperatura e provenienti dall'azione diretta del cloruro rameoso sulla soluzione acquosa del cloridrato di idrazina. Si ottenne pure, assieme ad altri prodotti, per azione diretta del cloruro rameico sul cloridrato di idrazina.

Fonde, con decomposizione, a 87°-88°.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Messina.

⁽²⁾ A. Ferratini ed A. Laganà, *Su alcuni sali doppi dell'idrazina*. Messina (tipografia Toscano, agosto 1904).

Sistema cristallino: *monoclino*

$$a : b : c = 1,26546 : 1 : 1,85623$$

$$\beta = 67^\circ . 17' . 49'' .$$

Forme osservate:

$$\{001\} , \{101\} , \{\bar{3}01\} , \{110\} , \{\bar{4}49\} , \{\bar{8}89\}$$

Combinazioni osservate:

1^a $\{001\} , \{101\} , \{110\} , \{\bar{4}49\}$ rarissima

2^a $\{001\} , \{101\} , \{110\} , \{\bar{4}49\} , \{\bar{3}01\}$ solo in alcuni cristalli

3^a $\{001\} , \{101\} , \{110\} , \{\bar{4}49\} , \{\bar{3}01\} , \{\bar{8}89\}$ (v. fig. 1).

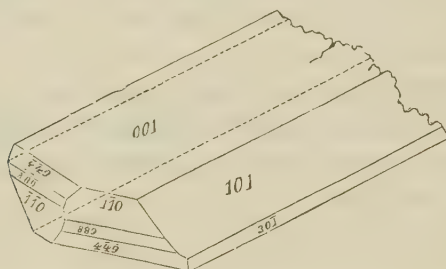


FIG. 1.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(001) : (110)	12	75°.22' — 75°.36'	75°.27' ¹ / ₂	—	—
(110) : (101)	5	54. 11 — 54. 42	54. 23	—	—
(110) : ($\bar{1}$ 10)	3	81. 3 — 81. 16	81. 10	—	—
(110) : ($\bar{4}$ 49)	5	70. 33 — 70. 47	70. 41 ¹ / ₂	70°.41' ³ / ₄	— 0' ¹ / ₄
(110) : ($\bar{8}$ 89)	2	73. 32 — 73. 43	73. 37 ¹ / ₂	73. 47 ³ / ₄	— 10 ¹ / ₄
(110) : (889)	6	28. 35 — 29. "	28. 47 ¹ / ₂	28. 54 ¹ / ₄	— 6 ³ / ₄
(110) : (30 $\bar{1}$)	6	50. 36 — 50. 47	50. 40	50. 39	1 "
(30 $\bar{1}$) : (889)	2	56. 27 — 56. 39	56. 33	56. 38 ¹ / ₂	— 5 ¹ / ₂
(889) : (101)	2	77. 45 — 77. 59	77. 52	78 10 ¹ / ₄	— 18 ¹ / ₄
(889) : ($\bar{8}$ 89)	2	80. 40 — 80. 53	80. 46 ¹ / ₂	81. 3 ¹ / ₂	— 17 "
(889) : ($\bar{4}$ 49)	6	23. 3 — 23. 35	23. 17 ¹ / ₂	23. 17 ¹ / ₄	0 ¹ / ₄
($\bar{4}$ 49) : ($\bar{4}$ 49)	2	102. 37 — 102. 42	102. 39 ¹ / ₂	103. 11 ¹ / ₂	— 32 "
($\bar{4}$ 49) : (30 $\bar{1}$)	3	67. 35 — 67. 46	67. 40	67. 39 ¹ / ₄	0 ³ / ₄
(30 $\bar{1}$) : (101)	10	39. 20 — 39. 33	39. 25 ¹ / ₄	39. 24 ¹ / ₂	0 ³ / ₄
(101) : (001)	11	40. 34 — 40. 52	40. 43 ³ / ₄	40: 49 ³ / ₄	— 6 "
(101) : ($\bar{4}$ 49)	1	—	81. 57	81. 52 ³ / ₄	4 ¹ / ₄

I cristallini si presentano costantemente terminati da una sola estremità, perchè impiantati, con disposizione radiale, attorno ad un solo centro di cristallizzazione.

Essi sono sempre allungati nel senso dell'asse [010], ed alquanto schiacciati secondo {001}, essendo ognora questa la forma predominante su tutte le terminali e sulle altre della zona [010], nella quale abbastanza sviluppata si presenta la {101}, mentre la {301}, che qualche volta è rappresentata da una sola faccia, mostrasi sempre subordinata alla {101}, e spesse volte tanto ristretta, che al goniometro si scorge come una sottilissima lista brillante, non riflettente immagini. Delle forme terminali prevale sempre la {110}, seguita dalla {449} e {889}, le quali qualche volta sono pressochè egualmente sviluppate, in qualche rarissimo caso la seconda predomina sulla prima, ma il più delle volte ne è subordinata e spesso tanto ristretta da non riflettere immagine di sorta.

Tutte le facce si presentano piane e splendenti e, in generale, riflettono immagini semplici, più o meno nette, ad eccezione di quelle del pinacoide {001}, le quali talora per diedria riflettono due immagini la cui distanza non supera quasi mai i 20'.

Sfaldatura facile e perfettissima secondo {211}.

I cristalli, appena preparati, sono di un bel colore azzurro, a splendore vitreo e trasparenti, però, in contatto dell'aria, dopo qualche giorno perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza, gli spigoli si arrotondano, le facce diventano scabre ed assumono definitivamente un colore bruno, su cui persistono, per alcuni giorni, delle macchie di colore verde-pistacchio.

Sale doppio verde di cloruro rameico
e di cloridrato di idrazina.



Si ottiene (1) lasciando decomporre lentamente, durante molti giorni, il sale doppio azzurro, entro le proprie acque madri. Si svolge azoto ed a poco a poco si formano cristalli verdi, che, a cristallizzazione bene avviata, si separano con pinzette dal rimanente composto azzurro.

Punto di fusione, con decomposizione, 149°-150°.

Sistema cristallino: *trimetrico, emiedrico a facce inclinate*

$$a : b : c = 1,20272 : 1 : 2,53515.$$

Forme osservate:

$$\{001\}, \{101\}, \{110\}, x\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$$

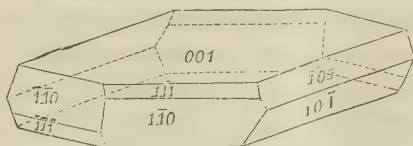


FIG. 2.

Combinazione unica: {001}, {101}, {110}, $x\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (v. fig. 2).

(1) A. Ferratini ed A. Laganà, loc. cit.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(110) : ($\bar{1}$ 10)	2	79°. 26' — 79°. 32'	79° 29'	—	—
(110) : (101)	6	54. 32 — 54. 50	54. 43	—	—
(110) : (11 $\bar{1}$)	2	16. 45 — 16. 52	16. 48 $\frac{1}{2}$	16°. 52' $\frac{1}{2}$	— 4'
(11 $\bar{1}$) : (10 $\bar{1}$)	3	46. 50 — 47. 40	47. 18	47. 22 $\frac{3}{4}$	— 4 $\frac{3}{4}$
(101) : (001)	4	64. 21 — 64. 51	64. 36	64. 37 $\frac{1}{4}$	— 1 $\frac{1}{4}$
(101) : (11 $\bar{1}$)	1	—	64. 40	64. 38 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{3}{4}$

Tutte le forme presentano facce pressochè equidimensionali, perciò i cristalli sono abbastanza regolari, alquanto allungati nel senso dell'asse [010] e schiacciati secondo {001} pinacoide largamente predominante su tutte le altre forme e seguito, in ordine decrescente, dai prismi {110} e {101}. La {111} si è presentata sempre nella forma tetraedrica, per cui ho dovuto ammettere che la sostanza è dotata di emiedria a facce inclinate. Questa forma è ognora subordinata al prisma {110} e spesso si mostra con facce assai ristrette.

In quanto alla perfezione delle facce si notò che queste in generale splendono poco e riflettono immagini deboli, a contorni poco decisi.

Sfaldatura perfetta secondo {110}.

I cristalli sono di colore verde-smeraldo, a splendore vitreo e trasparenti, se preparati di fresco, ma lasciati in contatto dell'aria, dopo alcuni giorni perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza ed assumono un colore verde-pistacchio.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta \perp a (010). Le osservazioni fatte sui cristalli del sale verde non lasciano alcun dubbio sulla designazione del sistema cristallino; non è così per i cristalli del sale azzurro. Difatti, come può rilevarsi dal quadro di questo sale, i valori angolari trovati sugli spigoli delle forme {301} {101} e {101} {001} sono abbastanza vicini, giacchè la loro differenza si mantiene sempre al di sotto di $1^\circ \frac{1}{2}$; d'altra parte, essendo tutti gli individui impiantati, riuscì impossibile rilevare la disposizione delle facce terminali delle due estremità; perciò si potrebbe obbiettare, se anzichè assegnare i cristalli al tipo monoclinico, non si avrebbe dovuto riferirli invece al trimetrico, ammettendo come pel sale verde, un'emiedria a facce inclinate; e tale obbiezione sarebbe ancora più avvalorata dal fatto, che, per la piccolezza dei cristalli, non si potè tentare alcuna indagine ottica, la quale avrebbe potuto guidarci con sicurezza alla designazione del sistema cristallino.

Pertanto credo opportuno esporre in base a quali considerazioni ho classificato i cristalli del sale azzurro.

Anzitutto sopra sei individui misurati ho trovato per gli spigoli suddetti i seguenti valori:

Angoli	Cristalli					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
(001) : (101)	40°.48'	40°.42' $\frac{1}{2}$	40°.40'	40°.47'	40°.52'	40°.35'
(101) : (301)	39. 24	39. 21 $\frac{1}{2}$	39. 28 $\frac{1}{2}$	39. 24	39. 29	39. 20
Differenza . . .	1. 24	1. 21	1. 11 $\frac{1}{2}$	1. 23	1. 23	1. 15
(001) : (101)	40°.43'	40°.49'	40°.34'	40°.43'	—	40°.48'
(101) : (301)	39. 33	39. 22	39. 23	39. 27	—	—
Differenza . . .	1. 10	1. 27	1. 11	1. 16	—	—

Da cui si ha che la variabilità della differenza dei valori angolari, non è tale da farci ammettere che questa differenza sia dovuta ad accidentale irregolarità di facce.

Inoltre, avendo accuratamente osservato l'aspetto fisico delle facce terminali, l'ho trovato pressochè uguale per tutte.

Infine, l'abito morfologico di cristalli si presenta a tipo schiettamente monoclinico.

Pertanto ho creduto di bene appormi riferendo i cristalli del sale azzurro al sistema monoclinico, tenendo stretto conto delle misure ottenute, anzichè al trimetrico, nel quale caso avrei dovuto fondare il calcolo su medie di valori angolari distanti, se considerati come trovati su angoli corrispondenti, ed a differenze troppo costanti.

Sale doppio di bromuro rameoso — Bromidrato
e cloridrato di idrazina.



Questa sostanza fu ottenuta, insieme ad altri prodotti, dal prof. A. Ferratini (¹), facendo reagire a caldo il cloridrato di idrazina sul bromuro rameico.

Fonde, a stato pastoso, a 145°-147°.

Sistema cristallino: *dimetrico*

$$c = 1,71244.$$

Forme osservate:

$$\{001\} , \{101\} , \{201\} , \{110\}.$$

(¹) Ancora inedito.

Combinazioni osservate:

1^a {001} , {101}

2^a {001} , {101} , {110} rara (v. fig. 3)

3^a {001} , {101} , {110} , {201} poco frequente (v. fig. 4).

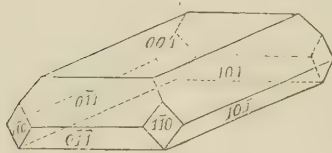


FIG. 3.

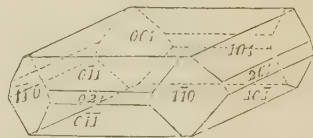


FIG. 4.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(001) : (101)	13	59°.28' — 59°.54'	59°.43'	—	—
(101) : (011)	5	75.16 — 75.21	75.18 ³ / ₄	75°.16'	2'. ³ / ₄
(101) : (110)	5	52.11 — 52.31	52.20 ³ / ₄	52.22	— 1'. ¹ / ₄
(101) : (201)	2	13.41 — 13.52	13.46 ¹ / ₂	14. " ¹ / ₂	— 14. "
(201) : (011)	1	—	81.58	81.52 ¹ / ₂	5 ¹ / ₂
(201) : (110)	1	—	47.30	47.15 ¹ / ₄	14. ³ / ₄
(110) : (110)	1	—	90. 1	90. "	1. "
(110) : (001)	2	89.42 — 90.18	90. "	90. "	" "

I cristalli si presentano irregolarmente associati, ad eccezione di pochissimi i quali si trovano isolati in fondo al cristallizzatoio.

Si potrebbero distinguere due tipi, presentandosi taluni alquanto allungati secondo [010], talchè mostrano un aspetto trimetrico (v. fig. 3), altri egualmente sviluppati secondo i due assi [010] e [100] (v. fig. 4).

La base predomina sempre largamente su tutte le altre forme ed è seguita, con successione decrescente, dalla bipiramide {101}, dal prisma {110} e dalla piramide {201} le cui facce sono sempre subordinate a quelle della {101} e spesse volte tanto ristrette, che, pur mostrandosi brillanti al goniometro, non riflettono immagini.

Salvo rare eccezioni, le facce della bipiramide {101} adiacenti alla {001} sono più estese delle corrispondenti adiacenti alla {001}; quelle del prisma {110} hanno estensione variabile nei diversi cristalli, e quelle della {201} si mostrano inegualmente estese anche sullo stesso individuo.

In tutti i cristalli osservati non ho mai trovato la piramide {201}, perciò essi appartenerebbero alla classe 14^a (*ditetragonal-piramidale*) del Groth.

Tutte le facce si mostrano piane, però splendono poco e riflettono immagini semplici, ma deboli ed a contorni indefiniti.

Non mi fu possibile osservare sfaldatura distinta; pare ne esista una secondo la base.

Frattura vitrea.

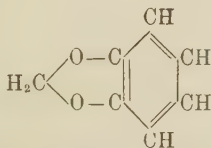
I cristalli, appena tolti dalle acque madri, si presentano incolori, a splendore vitreo e trasparenti, ma per l'azione degli agenti atmosferici acquistano ben presto splendore madreperlaceo e dopo qualche giorno diventano opachi e di colore verde-pomo.

Un cristallino osservato nella direzione dell'asse [001] a luce parallela presentasi monorifrangente, a luce convergente mostra nettamente distinta la figura d'interferenza caratteristica delle sostanze monoassi.

Doppia rifrazione piuttosto enegica e positiva.

Chimica. — *Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati* ⁽¹⁾. Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il safrolo, l'isosafrolo, il piperonal, l'apiolo e tutti i composti che ne derivano, contengono, come nucleo fondamentale comune, un corpo a funzione eterea, la metilenpirocatechina:



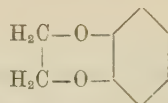
la quale, per tale fatto, acquista notevole importanza nel gruppo di queste interessanti sostanze odorose.

In occasione delle sue belle ricerche sugli eteri della pirocatechina, Moureu, avendo appunto rilevato l'importanza che presentava la metilenpirocatechina, aveva cercato di prepararla e, dopo aver tentato invano di far reagire il triossimetilene sulla pirocatechina, era riuscito nel suo intento, trattando il derivato bisodico di questo difenolo con ioduro di metilene ⁽²⁾. Ma questa preparazione si presentò molto difficile e, in qualunque condizione venisse eseguita, dava sempre rendimenti cattivi, che impedirono a Moureu di continuare lo studio di questa sostanza. Questo risultato è dovuto, secondo l'autore alla difficoltà di formazione dell'anello biossigenato pentagonale, esistente nella metilenpirocatechina, giacchè l'omologo superiore,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Maggio 1906.

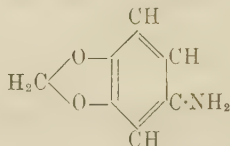
⁽²⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1896, 15, 388, 654; Ann. de Chimie et de Phys., 1899, 18, 103.

l'etilenpirocatechina, che contiene invece un anello biossigenato esagonale,



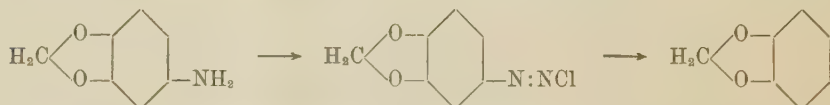
fu, al contrario, ottenuto facilmente, dallo stesso Moureu, con una reazione analoga.

Per isfuggire a questa difficoltà, pensai di tentare la preparazione della metilenpirocatechina, partendo da un corpo, in cui già preesistesse l'anello pentagonale biossigenato. A questo scopo, mi sono rivolto all'aminometilenpirocatechina:



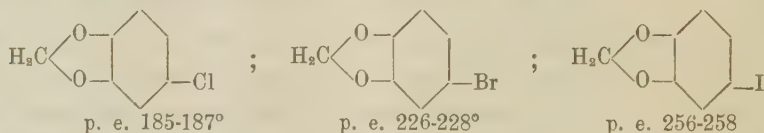
di cui recentemente ho completato lo studio ⁽¹⁾, e di cui mi era proposto di preparare i prodotti derivati per diazotazione.

Dal diazoniosale, ottenuto da quest'ammina, si doveva, per riduzione, passare all'idrocarburo corrispondente, il quale doveva essere appunto identico alla metilenpirocatechina:

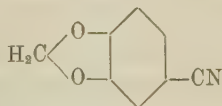


Con questo metodo appunto, ho potuto ottenere la metilenpirocatechina e constatarne i caratteri eguali a quelli indicati da Moureu.

Ho inoltre potuto preparare, applicando la reazione di Sandmeyer al diazoniosale ottenuto dalla stessa ammina, il cloro-, il bromo-, e l'iododerivato della metilenpirocatechina, che non erano ancora noti, e che hanno punti di ebollizione regolarmente crescenti:



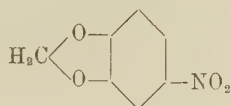
e inoltre il cianoderivato:



che era stato ottenuto con metodo indiretto.

⁽¹⁾ Rendiconti Accad. Lincei, 1905, 14, 424; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 158.

Per azione dell'acido nitrico $d = 1,4$, la metilenpirocatechina fornì la nitrometilenpirocatechina:



in cui recentemente ⁽¹⁾ aveva stabilito la posizione del gruppo NO_2 , e che non era stata ancora preparata per via diretta.

Inoltre la nitratura della metilenpirocatechina con acido nitrico più concentrato, fornì, con buon rendimento, la dinitrometilenpirocatechina:



anch'essa ottenuta finora con procedimenti indiretti.

Gli alogeno derivati della metilenpirocatechina, a cui ho accennato e che descriverò nella parte sperimentale, mi parvero specialmente importanti, come punto di partenza per tentare la sintesi del safrolo, finora non ottenuta da alcuno, per quanto non siano mancati i tentativi ad essa diretti. Anche le ricerche istituite da me per ottenere la combinazione di alcuno di questi derivati alogenati con i derivati alogenici dell'allile non hanno dato ancora risultati favorevoli, ma continuerò le esperienze e mi riservo di parlarne in altra Nota.

PARTE SPERIMENTALE.

Per la diazotazione della aminometilenpirocatechina, partii sempre dal cloridrato nella preparazione della metilenpirocatechina e del cloroderivato, mentre usai il solfato nella preparazione del bromo- e dello iododerivato. I sali usati erano preparati parte in laboratorio, col processo da me indicato precedentemente ⁽²⁾, parte dalla casa Schuchardt di Goerlitz, col processo descritto da Rupe e Majewski ⁽³⁾.

La diazotazione di quest'amina si compie col metodo consueto. Essa avviene facilmente a temperature inferiori a 5° , sia in soluzione solforica, che in soluzione cloridrica. La soluzione del diazoniosale è limpida e di colore giallo-rossastro. È necessario però partire da un'amina perfettamente pura, perchè altrimenti si ha un residuo schiumoso, che resiste alla diazotazione e non sparisce col riposo.

⁽¹⁾ L. c.

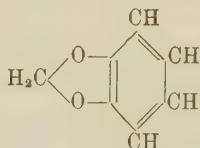
⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, 1905, 14, 424; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 158.

⁽³⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 33, 1900, 3403.

Metilenpirocatechina

(3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)

(in collaborazione con Enrico Boi)



I primi tentativi eseguiti per ottenere questo etere furono fatti diazotando il solfato di aminometilenpirocatechina in soluzione alcoolica. Però, sia adoperando il nitrito sodico come il nitrito di amile, non si ottiene mai la metilenpirocatechina perfettamente pura, ma sempre mescolata al derivato ossietilico, che si forma contemporaneamente, come dimostrarono i risultati analitici, che portarono a numeri intermedi fra quelli richiesti per i due prodotti.

Si potè invece ottenere pura, riducendo il diazoniosale, in soluzione alcalina concentrata, con cloruro stannoso, secondo la reazione di Friedländer ⁽¹⁾.

A gr. 17,4 di cloridrato di aminometilenpirocatechina, sciolti in poca acqua, si aggiunsero 15 cmc. di acido cloridrico concentrato. Si diazotò, a temperatura da 0° a 3° e agitando di continuo, con gr. 8,6 di nitrito sodico, sciolti in pochissima acqua.

Il sale di diazonio così ottenuto, sempre raffreddato esternamente, si versa in una soluz. di gr. 12 di soda in pochissima acqua, in un capace pallone. Si agita a lungo, e poi vi si versano lentamente e sempre agitando gr. 67,5 di cloruro stannoso, sciolti nella quantità sufficiente di soluzione di idrato sodico. Si va formando in seno alla massa una schiuma abbondante, che a mano a mano diminuisce. S'immerge il pallone in bagno ad olio a 140° e si distilla a vapor d'acqua. Si ottengono così delle gocce oleose, che poi riunite si separano dall'acqua con imbuto a rubinetto. L'olio così ottenuto, asciugato su cloruro di calcio, vien distillato per due volte frazionatamente a pressione ordinaria. Dopo una prima porzione scarsa sotto 170°, distilla fra 170-173° un olio incolore, trasparente, con lieve odore grato, speciale, che è appunto la metilenpirocatechina, le cui proprietà concordano con quelle indicate da Moureu.

Sostanza gr. 0,2644: CO₂ gr. 0,6648, H₂O gr. 0,1178.

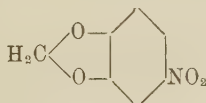
	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₆ O ₂
C	68,57	68,82
H	4,99	4,96

Il rendimento non è abbondante, ma il prodotto si purifica facilmente.

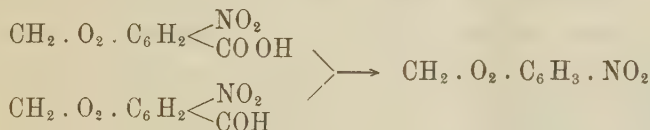
⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1889, 32, 587; R, 741.

La metilenpirocatechina reagisce energicamente con acido nitrico concentrato. Se questo ha densità superiore a 1,44 la reazione è violentissima e quando si versa la sostanza nell'acido, si ha, anche sotto O^0 , una piccola esplosione, con proiezione della sostanza solida gialla formatasi istantaneamente nella reazione. Si sente subito un odore di nitrobenzina molto marcato. Con acido nitrico $d = 1,40$ la reazione è più mite; la metilenpirocatechina a contatto con l'acido rimane per un istante oleosa, colorandosi in verde, poi si trasforma in un composto solido, che stenta a sciogliersi e richiede per questo una discreta quantità di acido o un leggero riscaldamento. Tutte le preparazioni che abbiamo fatte, versate poi in un eccesso di acqua, diedero un precipitato giallo, cristallino.

Il prodotto ottenuto con acido nitrico $d = 1,40$ cristallizza bene dall'alcool e dalla benzina e fonde a 148° , come appunto si richiede per la nitrometilenpirocatechina, a cui va attribuita, per le ragioni esposte nella mia Nota già citata, la formola di costituzione:



Questa sostanza non era ancora stata preparata per via diretta, ma era nota sinora come prodotto di decomposizione. Infatti Jobst e Hesse ⁽¹⁾ l'avevano ottenuta nella nitratura dell'acido piperonilico ed io l'ottenni nella decomposizione col calore dello stesso acido e nella decomposizione con idrato sodico del nitropiperonal ⁽²⁾:



Il prodotto ottenuto con acido nitrico di densità variabile da 1,44 a 1,52, cristallizzato dall'alcool o dalla benzina, fonde a 101° e si presenta identico alla dinitrometilenpirocatechina:



che, anch'essa non era stata ancora ottenuta per via diretta, bensì come prodotto di decomposizione nella stessa reazione di Jobst e Hesse già citata e in altre poche analoghe.

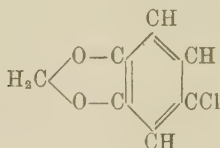
⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 1031; Ann. Chem. u. Pharm., 1879, 199, 70, 73

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 1905 14, II, 511; Gazz. chim. ital., 1906, 36, I, 170.

Clorometilenpirocatechina

(1 cloro — 3,4 metilen — 3,5 diossibenzene)

(in collaborazione con Enrico Boi)



Questo corpo fu preparato decomponendo, con il cloruro rameoso, il cloruro di diazoniometilenpirocatechina, ottenuto per diazotazione del cloridrato di aminometilenpirocatechina.

In questa decomposizione, come nelle seguenti, si è seguita talvolta la reazione di Sandmeyer modificata da Gattermann, ma più spesso si è operato secondo il procedimento indicato da Angeli ⁽¹⁾, con il quale si evita la preparazione della polvere di rame e si prepara il sale rameoso per la azione riducente dell'acido ipofosforoso sul sale rameico.

Il cloridrato d'aminometilenpirocatechina fu diazotato, in soluzione cloridrica, nelle condizioni già indicate. Dopo che la soluzione del diazoniosale ha riacquistata la temperatura dell'ambiente, se ne provoca la decomposizione versandovi la soluzione d'ipofosfito sodico e di solfato di rame sciolti in poca acqua, secondo le indicazioni della reazione di Angeli suddetta. Il liquido diventa rosso bruno, e riscaldando fino all'ebollizione si forma una massa oleosa scura, che si distilla a vapor d'acqua. Le porzioni distillate si riuniscono in imbuto a rubinetto e, dopo riposo, si separa un olio rossiccio, che filtrato e asciugato su cloruro di calcio, fu distillato frazionatamente a pressione ordinaria, per due volte. Dopo piccole quantità di prodotto, a punto di ebollizione inferiore, si ottiene un olio incolore, che bolle a 185°-187° e che si conserva inalterato.

Sostanza gr. 0,1647: CO₂ gr. 3224, H₂O gr. 0,0544.

Sostanza gr. 0,2400: Ag Cl gr. 0,2186.

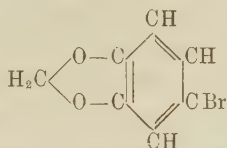
	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₅ O ₂ Cl
C	53,39	53,67
H	3,64	3,23
Cl	22,50	22,65

Anche la clorometilenpirocatechina reagisce violentemente con acido nitrico concentrato. Il prodotto della nitratura, precipitato con un eccesso di acqua, e cristallizzato dall'alcool, si presenta come una polvere gialla p. f. 128°, costituita da un nitroderivato clorurato, che verrà studiato più particolarmente in seguito.

⁽¹⁾ Gazz. Chim. ital., 1891, 21, II, 258.

Bromometilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)



Gr. 18,5 di solfato di aminometilenpirocatechina, in soluzione solforica, furono diazotati a 0° con gr. 10 di nitrito sodico e la soluzione del diazoniosale così ottenuta fu decomposta aggiungendovi dapprima la soluzione acquosa di gr. 37 di bromuro di potassio, indi quella di gr. 7 di ipofosfito sodico e gr. 12,4 di solfato di rame. Distillando al vapor d'acqua, si ottennero gr. 17 di un olio impuro, colorato in giallo-rossastro, che, dopo parecchie distillazioni frazionate, fornisce due porzioni principali. La prima, a pressione ordinaria bolliva a 173-175° e per insufficienza di materiale non fu potuta purificare completamente, ma tuttavia fornì all'analisi cifre molto vicine a quelle richieste per la metilenpirocatechina, di cui possedeva l'aspetto esterno e presentava eguale comportamento con l'acido nitrico.

La seconda più abbondante aveva p. e. 226-228° a pressione ordinaria ed era costituita da un olio di odore acuto, speciale, persistente, che col riposo acquista una leggera tinta paglierina. L'analisi dimostrò che era veramente la bromometilenpirocatechina.

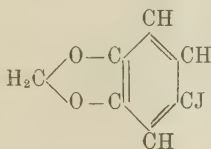
Sostanza gr. 0,2104: Ag Br. gr. 0,1967.

	Trovato %	Calcolato per C ₇ O ₅ H ₅ Br
Br	39,79	39,78

È facilmente solubile in benzina, etere, ligroina, meno facilmente in alcool, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato si colora istantaneamente in rosso carminio, che ben presto va trasformandosi in scuro fino al nero. Reagisce energicamente con acido nitrico concentrato.

Iodimetilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)



Vien preparata, diazotando nelle stesse condizioni già indicate per la bromometilenpirocatechina, il solfato dell'aminometilenpirocatechina, e decomponendo la soluzione del diazoniosale così ottenuta con le qualità volute di

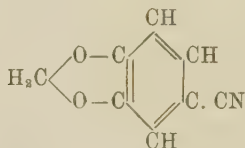
ioduro potassico, ipofosfito sodico e solfato di rame. L'olio impuro, ottenuto dalla distillazione al vapor d'acqua, fu, nelle prime preparazioni, distillato frazionamente a pressione ridotta e fornì principalmente un olio incolore p. e. 156-157° a 30 mm. di pressione, che distillò inalterato anche a pressione ordinaria alla temperatura di 257-258°. Nelle successive preparazioni si eseguì il frazionamento sin dal principio a pressione ordinaria e si ottenne oltre il prodotto p. e. 257-258°, una minore quantità di olio p. e. 173-176°, simile a quello ottenuto nella precedente preparazione.

L'olio p. e. 257-258°, che è il prodotto principale della reazione, fornì all'analisi le cifre richieste per la iodiometilenpirocatechina.

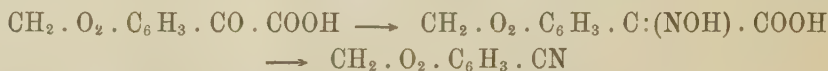
Sostanza gr. 0,2737: Ag I gr. 0,2657

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_5O_2I$
J	50,94	51,17

Nitrile dell'acido piperonilico



Era già noto, perchè ottenuto per altra via da Garrelli ⁽¹⁾, per decomposizione dell'ossima dell'acido piperonilchetonico:



da Angeli e Rimini ⁽²⁾ per azione del nitrito sodico sul nitropiperilacetone, da Marcus ⁽³⁾ e da Rupe e Majewski ⁽⁴⁾ per azione dell'anidride acetica sulla piperonalossima.

Io l'ho ottenuto per decomposizione con cianuro di potassio e solfato di rame della soluzione del diazoniosale, preparata diazotando il solfato di aminometilenpirocatechina, nelle condizioni già accennate. Cristallizza dall'acqua in aghi p. f. 94-95°, secondo le indicazioni dei precedenti autori.

(1) Gazz. chim. ital., 1890, 20, 698.

(2) Gazz. chim. ital., 1895, 25, II, 205.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 3656.

(4) Ber. Deut. chem. Gesell., 1900, 33, 3403.

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi.*

Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Se diamo uno sguardo generale ai valori riportati nella precedente Nota⁽¹⁾, vediamo che i potenziali non sono interamente costanti, e mostrano certe oscillazioni, sia col tempo, sia da un elettrodo all'altro. La cosa non è nuova; fu già osservata nel primo lavoro dello Smale, dove i varî potenziali presentavano divergenze di qualche centesimo di Volta, fu confermata poi in tutti i lavori successivi, e si può considerare quasi come una caratteristica dei perossidi. La ragione se ne può trovare nella doppia capacità di reagire, come ossidante e come riducente, che hanno questi perossidi, e nella influenza opposta che devono esercitare questi processi antagonisti sul potenziale definitivo⁽²⁾.

Astrazion fatta da queste irregolarità, la prima questione che è da farsi, nello studio dei potenziali di ossidazione, è se in essi sia soddisfatta la relazione tra il potenziale E e le concentrazioni C, c delle due forme di ossidazione, quale è voluta dalla formola del Nernst $E = \pi + k \log \frac{C}{c}$. Le due forme di ossidazione, nel caso attuale, sarebbero il sale di tipo ordinario e il persale, e appunto per riconoscerlo abbiamo, in alcuni casi (solfato di titanio, fluotitanato ammonico, fluoperossimolibdato potassico) eseguito misure su miscugli dei due sali, o aggiunto al sale normale quantità variabili di H_2O_2 . L'esistenza di una simile relazione non è risultata, dentro i limiti degli errori sperimentali, dai valori iniziali, mentre d'altra parte non si può neppure trovare un argomento a suo favore nella variazione che spesso mostrano i potenziali col tempo, perchè la decomposizione catalitica (che sempre ha luogo nelle soluzioni esaminate, conducendo a una diminuzione del perossido rispetto al sale normale, e il cui progresso era controllato, come dicemmo, con titolazioni ossidimetriche) aveva un ammontare troppo piccolo per ispiegare le variazioni del potenziale osservate; senza contare che spesso queste sono di senso opposto a quelle previste dalla teoria. Le variazioni del potenziale devono quindi considerarsi semplicemente come fenomeni cinetici, dipendenti dall'inerzia con cui si mettono in equilibrio elettromotore l'elettrodo e la soluzione; ed è per questo che, dopo quei primi saggi, abbiamo ommesso di esaminare miscugli a proporzioni variabili.

(¹) Vedi questi Rendiconti, vol. 15, 2° sem. 1906 (35-42).

(²) Cfr., fra altri, Haber, Z. f. Elektr. 7, 444.

Questo risultato, naturalmente, non costituisce già una invalidazione della formola di Nernst, ma significa che in questo caso i sali sono elettromotivamente inattivi, secondo la teoria svolta dal Fredenhagen (¹). Si hanno joni inattivi di una data forma di ossidazione tutte le volte che l'altra forma, reagendo elettrochimicamente, causa una forte soprasaturazione di gas (H_2 , o O_2 , a seconda dei casi) all'elettrodo; allora è determinante per i valori del potenziale solo la concentrazione assoluta della seconda forma di ossidazione. Questo è appunto il caso dei perossidi, di cui abbiamo più volte rilevato lo sviluppo spontaneo di O_2 agli elettrodi.

Se resta così spiegato perchè non c'è da preoccuparsi della quantità relativa di sale normale presente, d'altra parte dobbiamo spiegare perchè abbiamo giudicato conveniente limitarci, per i perossidi, a concentrazioni intorno al $\frac{N}{10}$. Anzitutto, siccome lo scopo principale del lavoro era determinare la *natura* del loro potenziale, se cioè riducente, come per l'acqua ossigenata, o fortemente ossidante, come per l'acido persolfurico, determinazioni a una concentrazione media erano sufficienti; secondariamente, se si fossero usate soluzioni assai più diluite, p. es. $\frac{N}{1000}$ (ciò che è pur necessario, se si vuole avere una notevole influenza della concentrazione sul potenziale), si sarebbe corso rischio, colla decomposizione catalitica del perossido, di non averne più affatto in soluzione dopo poco tempo, mentre l'esperienza ha mostrato che è utile continuare la osservazione dei potenziali per lungo tempo; infine, ultimo ma non meno importante argomento, tutti gli studi fatti da Melikoff, Pissarjewski e altri mostrano che in soluzione diluitissima la più gran parte dei perossidi devono essere più o meno completamente idrolizzati con formazione di H_2O_2 libero.

Un'altra più importante e generale causa di variazione dei potenziali di ossidazione risiede nelle condizioni di alcalità e acidità delle soluzioni. Per tutti gli ossidanti che agiscono colla cooperazione degli joni H^+ e \overline{OH} varia, colla concentrazione di questi, il potenziale elettrolitico, secondo la formola del Nernst (cfr. Crotochino, Zeit. anorg. Ch., 24, 227-8), e nel caso dell' H_2O_2 , ad es., il cui processo riducente è (Haber), $H_2O_2 + 2\overline{OH} + 2F \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$, ciò dà una differenza di circa 0,78 Volt da soluzione acida a soluzione alcalina. E appunto per avere un termine di confronto cogli altri perossidi abbiamo determinato sperimentalmente i potenziali dell' H_2O_2 in soluzione acida, in soluzione neutra, e in presenza di alcali deboli (carbonato ammonico, ammoniacale). Nel più dei casi i perossidi esaminati si trovavano in soluzione acida; così il solfato di titanio, l'acido permolibdico, perfunstico, peruranico, il fluotitanato ammonico $+ H_2O_2$; così, in grado mi-

(¹) Z. f. anorg. Ch., 29, (396-458).

nore, i fluoperossititanati, fluoperossitunstati, fluoperossimolibdati, che dovettero anzi esaminarsi (come il fluotitanato) in recipienti paraffinati, a causa dell'HFl libero che attaccava il vetro; ancor meno, ma pur nettamente riconoscibili, erano acidi i permolibdati e pertunstati, la cui acidità è stata già osservata dal Pechard e dal Muthmann, che li prepararono per primi. Appena sensibilmente acido, o quasi neutro, è il pervanadato ammonico, mentre come sale a reazione alcalina è da considerarsi il peruranato ammonico, dove l'UO₄ viene precipitato già dal CO₂, e pel quale fu perciò necessario agitare con corrente di aria.

Esaminandoli sotto questo riguardo, noi vediamo che tutti i perossidi esaminati mostrano un potenziale assai più vicino a quello dell'acqua ossigenata che non a quello dell'acido persolforico, senza che, peraltro, possa parlarsi di assoluta identità (¹). Si hanno invece certe divergenze, che si prestano a conclusioni abbastanza interessanti.

Notevole, anzitutto, il potenziale, assai basso nella scala ossidante, del fluoperossititanato di ammonio, che oscilla intorno al valore — 0,62. Per dare un simile potenziale, l'H₂O₂ dovrebbe trovarsi in liquido neutro, mentre la soluzione del fluopertitanato reagisce notevolmente acida, e attacca il vetro. Ancora più evidente risulta l'anomalia nella soluzione avuta aggiungendo H₂O₂ al fluotitanato normale Am₂Ti Fl₆, dove si ha un potenziale di solo — 0,58, sebbene in queste condizioni venga liberato HFl, secondo la equazione Am₂Ti Fl₆ + H₂O₂ = Am₂Ti O₂ Fl₂ + 2HFl, come lo mostra già la colorazione gialla che assume la soluzione; per la formazione del persale (²). In queste condizioni occorre ammettere che si tratta di un potenziale peculiare e caratteristico del sale in questione, dove il gruppo perossidico si trova unito assai stabilmente, con forte diminuzione del suo potenziale chimico; e di questa unione intima è appunto prova la facilità con cui questo sale si forma per azione dell'H₂O₂, spostandosi direttamente l'HFl del fluotitanato ammonico, che pure, come è noto, resiste all'ammoniaca, almeno a freddo. Il valore del potenziale così ottenuto ci rende pure conto del modo di formazione di questo fluoperossititanato, per ossidazione spontanea del fluoruro doppio titanoso ammonico, Ti Fl₃. 3 Am Fl, secondo la interessante reazione scoperta dal Piccini, che è, storicamente, il primo caso sperimentale di formazione di perossidi nell'autossidazione per via umida. Infatti, fra il potenziale dell'ossigeno atmosferico (circa — 1,0 Volt) e quello dell'ossigeno nel persale, corre una differenza di quasi 0,4 Volt.

Gli altri persali, in generale, presentano potenziali più ossidanti dell'H₂O₂. Caratteristico, fra tutti, quello dell'acido permolibdico (— 1,01), vengono dopo

(¹) Vedasi la Nota precedente, pagg. 38-42.

(²) Questo anzi costituisce un metodo pratico per ottenere precipitato, in presenza di un eccesso di Am Fl, il fluopertitanato, secondo Piccini.

il fluoperossimolibdato potassico e il permolibdato ammonico, quindi il pervanadato ammonico, ove si tenga conto dell'acidità debolissima della sua soluzione; a questi seguono i derivati del tungsteno, acido pertungstico (soprattutto se si considerino i valori, assai alti, dell'elettrodo di oro), pertungstato sodico, fluoperossitungstato, mentre i sali di uranio presentano questo aumento del potenziale ossidante in minor grado degli altri.

Riteniamo che una interpretazione di questo comportamento possa aversi ricorrendo ancora una volta a quelle considerazioni dell'Haber sulla velocità dei due processi, ossidante e riducente, dei perossidi, cui abbiamo accennato nel principio di questa Nota. In contatto del platino, l'acqua ossigenata, che è il prototipo e la sostanza madre di tutti i perossidi, reagisce soprattutto nel senso riducente; ma vi sono pure altri casi, p. es. l'azione sull' HI , dove l' H_2O_2 agisce come ossidante, e in questi casi si è constatato, per opera del Brode ⁽¹⁾, che appunto i sali di molibdeno, vanadio, tungsteno, ne aumentano notevolmente la attività. Ci sembra molto logico ammettere che una simile accelerazione del processo ossidante abbia luogo anche in quelle *reazioni elettrodiche* a cui è dovuto il potenziale, che per tal modo viene a trovarsi spostato dal lato elettro negativo. Non sarebbe difficile escogitare un meccanismo di reazioni secondo cui questo fenomeno avrebbe luogo, tanto più che anche il Brode attribuisce alla formazione di perossidi una importanza principale nella spiegazione dei suoi risultati; ma poichè simili schemi difficilmente o mai possono venir provati per via sperimentale, basti l'aver mostrato il parallelismo fra i due ordini di fatti, che certamente non può essere casuale.

Col presente lavoro possiamo dire che ormai sia stato esaminato il comportamento elettromotore di tutti i perossidi conosciuti: quello dell' H_2O_2 e del persolforico, dagli autori citati nel corso di questa Memoria, il perossido di cerio da Baur e Glässner ⁽²⁾, gli altri da noi, rimanendo ormai non esaminati soltanto i persali, come i percarbonati, i perborati, il cui comportamento generale fa prevedere che non si differenzieranno sensibilmente dall'acqua ossigenata, o perossidi insolubili, come quelli di zirconio e torio, che non si prestano per questa ragione alle misure elettrometriche, e di cui del resto l'insolubilità stessa mostra l'inerzia chimica. Dall'insieme di tutte queste determinazioni risulta che tutti i perossidi agiscono elettromotivamente con preferenza nel senso riducente, eccezione fatta per l'acido persolforico e l'acido di Caro, e questa constatazione pone in luce una regolarità assai interessante; tutti gli ossidi superiori degli elementi esaminati, da cui derivano direttamente i perossidi, hanno in maggiore o minor grado una natura anfotera, potendo funzionare sia come acidi che come basi, tranne, appunto, l'anidride solforica.

⁽¹⁾ Zeit. phys. Ch., 37, (292-303).

⁽²⁾ Z. f. Elektrochem., 9 (534-539).

L'elettroaffinità del gruppo a cui è unito il residuo perossidico -O-O- determina dunque l'andamento della reazione che l'ossigeno in esso contenuto è capace di compiere con maggiore facilità; sia il passaggio da elemento monovalente a ossigeno libero (reazione riducente, propria dei derivati di ossidi anfoteri), sia il passaggio da elemento mono-bivalente (reazione ossidante, propria di quel perossido che deriva da una anidride fortemente acida).

Chimica. — *Sulla trasformazione della chinolina in metilchetolo* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e A. CARUGHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'importante passaggio dai nuclei pirrolici a quelli piridici, scoperto da Ciamician e Dennstedt ⁽²⁾, venne illustrato con esempi assai numerosi e ad esso venne data in questi ultimi anni una chiara interpretazione teoretica.

Il maggior numero di queste reazioni ha luogo quando si facciano agire sui pirroli o sugli indoli, derivati alogenati del metano. Così cloroformio e bromoformio danno con pirrolato potassico (o con pirrolo e alcoolato sodico) rispettivamente β -cloro e β -bromopiridina (Ciamician e Dennstedt, l. c.).

Impiegando il ioduro di metilene si ottenne la piridina ⁽³⁾; col cloruro di benzale si formò β -fenilpiridina ⁽⁴⁾. Gli alchilpirroli danno con cloroformio e bromoformio β -cloro e β -bromopiridine ⁽⁵⁾; il 2.3.5 trimetilpirrolo bollito con acido cloridrico concentrato dà diidrolutidina; e nello stesso modo il β -etilpirrolo passa a diidropicolina ⁽⁶⁾.

Trasformazioni del medesimo tipo può subire anche il nucleo indolico; e così dal metilchetolo per azione del cloroformio fu ottenuta la chinaldina ⁽⁷⁾. Analogamente la trimetilindolina diede α - γ -dimetilchinolina ⁽⁸⁾ e l' α - β -dimetilindolo venne trasformato in β -cloro- α - γ -dimetilchinolina ⁽⁹⁾.

Sul modo di interpretare questi passaggi ed in ispecie quelli operati a

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Berichte XIV, 1153; id. XV, 1172. Vedi anche Ciamician e Silber, Berichte XVIII, 721.

⁽³⁾ Dennstedt e Zimmermann, Berichte XVIII, 3316.

⁽⁴⁾ Ciamician e Silber, Berichte XX, 192.

⁽⁵⁾ Bocchi, Gazz. Chim. Ital., XXX, I, 89, 96.

⁽⁶⁾ Ciamician e Dennstedt, Berichte XIV, 1341; Dennstedt e Zimmermann, Berichte XIX, 2196.

⁽⁷⁾ Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 556.

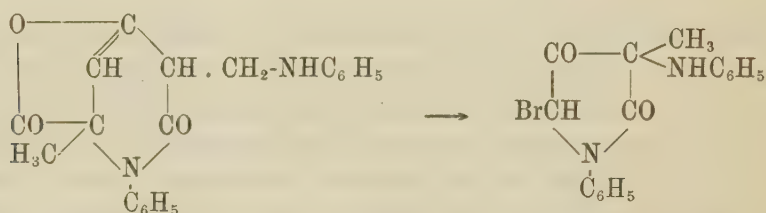
⁽⁸⁾ Ferratini, Gazz. Chim. Ital., XXVII, I, 75.

⁽⁹⁾ Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 1905, I, 162.

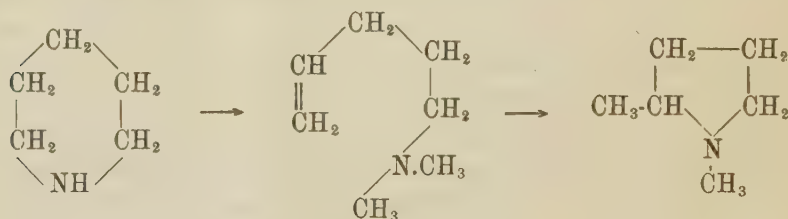
mezzo del cloroformio, scrisse già in modo esauriente Plancher ⁽¹⁾; questo autore ha dimostrato che il cloroformio si addiziona dapprima per dare composti intermedi che in alcuni casi si possono isolare (tetraidrocarbazolo ecc.); da questi composti intermedi per successiva apertura e nuova chiusura del nucleo si ottengono i corpi con nuclei azotati esatomici.

Assai interessanti sòno pure le trasformazioni ottenute semplicemente per via pirogenica da Aimé Pictet ⁽²⁾; questi, facendo passare attraverso tubi riscaldati al rosso-scuvo α -metilpirrolo ottenne piridina. Dal benzilpirrolo ottenne β -fenilpiridina e dal metilchetolo, chinolina.

Le trasformazioni dirette e indirette dei nuclei eterociclici pentatomici in nuclei esatomici sono dunque assai numerose; al contrario, quasi mancano esempi di trasformazioni compiute nel senso inverso, se se ne eccettua la seguente che avviene in una sostanza molto complessa ⁽³⁾.



e l'altra che si ottiene colla metilazione della piperidina passando però attraverso un composto a catena aperta ⁽⁴⁾



Benchè si tratti di reazioni di carattere pirogenico non facilmente interpretabili, neppure tralascero di ricordare che Hoffmann e Königs ⁽⁵⁾ ottennero indolo facendo passare dei vapori di tetraidrochinolina attraverso canne roventi; e che nello stesso modo ottennero indolo dalla dimetildididrochinolina e pirrolo dalla piperidina.

⁽¹⁾ Plancher, questi Rendiconti, 1900, I, 121, 222; Plancher e Testoni, Id., 1901, I, 304; Plancher e Carrasco, Id., 1904, I, 573, 636; 1905, I, 162, 704.

⁽²⁾ Berichte XXXVIII, 1946.

⁽³⁾ Reissert, Berichte XXIII, 542.

⁽⁴⁾ Ladenburg, Berichte XVI, 2057; Merling, Liebigs Annalen 264, 310; Ladenburg, Mugdau e Brzostovicsz, Liebigs Annalen, 279, 344.

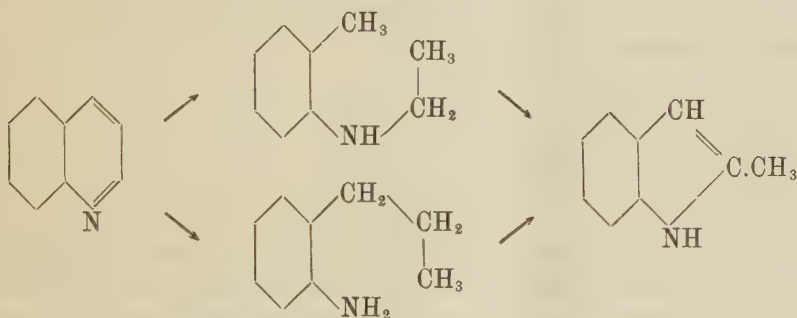
⁽⁵⁾ Berichte XVI, 738, 739.

Da ciò che precede si comprende che l'effettuare in modo semplice un passaggio fra un nucleo esatomico azotato ed uno pentatomico pure azotato, presenta tuttora un certo interesse.

Questo risultato noi abbiamo potuto ottenerlo, trasformando la chinolina in metilchetolo e realizzando così la reazione inversa a quella già citata ottenuta da Pictet.

Continuando lo studio dell'azione idrogenante del nickel sui composti eterociclici ⁽¹⁾ abbiamo voluto sottoporre al processo catalitico di riduzione la chinolina. In questo caso si potevano prevedere vari risultati; la cosa più semplice che potesse accadere era la formazione di una o più chinoline idrogenate: ma si poteva anche pensare che il nucleo azotato si aprisse per dare delle aniline sostituite e finalmente che avvenisse la formazione di un prodotto indolico. Questo si comprende assai bene se si considerano i risultati già ottenuti da uno di noi con Carrasco (loc. cit.) operando con lo stesso metodo catalitico l'apertura del nucleo indolico e, inversamente, la sintesi dell'indolo dalla metil-o-toluidina. Quest'ultima previsione, che l'esperienza ha infatti dimostrato giusta, era anche sostenuta da un'altra considerazione: che cioè la formazione di un indolo della chinolina è un processo che richiede un'addizione di idrogeno e che però deve essere favorito dalla presenza del nichel riscaldato a temperatura non troppo elevata ⁽²⁾.

Si può ammettere che nella chinolina, idrogenandosi il nucleo azotato, si rompa uno dei doppi legami; con che si otterrebbe o della etil-o-toluidina o della o-propilanilina.

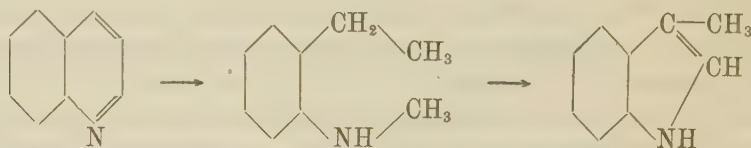


Si vede facilmente che in entrambi i casi il prodotto finale che si otterrebbe per successiva eliminazione d'idrogeno e nuova chiusura del nucleo, sarebbe il metilchetolo.

⁽¹⁾ Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 219; Carrasco e Padoa, id., 1906, I, 699.

⁽²⁾ È noto che a temperature relativamente basse il nickel favorisce l'idrogenazione; e che, all'opposto, a temperature elevate, tende a facilitare l'eliminazione d'idrogeno.

Nel caso più improbabile che avvenisse la rottura del legame semplice fra gli atomi di carbonio α e β del nucleo azotato, si dovrebbe avere metil-o-etilanilina e come prodotto finale dello scatolo.



Come abbiamo detto, le nostre esperienze hanno dimostrato che ha luogo la formazione del metilchetolo; non si ha per contro alcuna traccia di scatolo.

Il metodo seguito per la idrogenazione della chinolina non differisce da quello usato altre volte; facemmo passare i vapori di chinolina con idrogeno in un tubo contenente nickel preventivamente ottenuto per riduzione del carbonato a 350° . Durante il passaggio della chinolina la temperatura veniva mantenuta fra 280° e 260° ; questa temperatura non è tanto alta da impedire l'addizione d'idrogeno, nè tanto bassa che non possa avvenire la volatilizzazione della chinolina e dei prodotti formati. Questi prodotti condensati in un palloncino, diedero assai bene la caratteristica reazione col fuscello d'abete; per estrarre l'indolo formato salificammo le basi con acido cloridrico diluito e distillammo in corrente di vapore. Passò una sostanza che cristallizzava lungo le pareti del refrigerante e che all'odore era facilmente riconoscibile per metilchetolo; seccato con ogni cura, il prodotto fondèva, come il metitchetolo, a 58° - 59° . Ne ottenemmo facilmente il picrato che cristallizzò in begli aghi rossi e che all'analisi dimostrò avere la seguente composizione:

Calcolato per		Trovato
$C_9H_8N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$		
C	49,97	50,16
H	3,35	3,28

Abbiamo anche voluto assicurarci che insieme col metilchetolo non si trovasse lo scatolo, di cui, per quanto dicemmo non si poteva escludere *a priori* la formazione; a tale scopo ci servimmo di una reazione cromatica caratteristica dello scatolo ⁽¹⁾, che consiste nell'arrossamento ottenuto trattandolo con acido solforico concentrato; ora il nostro prodotto indolico diede in tal modo una prova assolutamente negativa: il solo prodotto indolico formato è dunque il metilchetolo.

Non privo d'interesse, anche per quanto riguarda l'interpretazione del modo di formazione del metilchetolo, era l'esame dei prodotti basici. Fra

(¹) Ciamician e Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 744.

questi potevano trovarsi, oltre che chinolina inalterata, anche delle idrochinoline, delle aniline sostituite provenienti dall'apertura del nucleo chinolinico, e finalmente della metilindolina.

Per separare tutte queste sostanze ci servimmo del metodo generale dei nitrosoderivati.

Dopo aver liberate le basi precedentemente salificate per separarle dal metilchetolo, e dopo averle distillate in corrente di vapore, ne preparammo ancora i cloridrati; questi vennero trattati con nitrito sodico. In tal modo la chinolina presente rimase inalterata: i nitrosoderivati delle basi secondarie vennero estratti con etere: in soluzione acquosa rimasero i diazocomposti delle basi primarie e il cloridrato di chinolina.

L'estratto etero venne concentrato, poi la sostanza rimasta, trattata con stagno e acido cloridrico; in seguito, dopo aver alcalinizzata la massa con potassa e dopo aver distillato in corrente di vapore, passò un olio basico. Da questo ottenemmo un picrato giallo che fuse a 146° ; l'analisi diede i numeri seguenti:

	Calcolato per	Trovato
	$C_8H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	
C	47,95	47,75
H	4,02	4,34

I caratteri e la composizione di questa sostanza corrispondono a quelli della metil-o-toluidina. Di metilindolina non riscontrammo traccia alcuna.

La soluzione acquosa riscaldata svolse azoto e rimase notevole quantità di una sostanza oleosa avente forte odore fenolico; distillammo il prodotto in corrente di vapore ed in tal modo separammo i fenoli dalla chinolina rimasta indietro allo stato di cloridrato. La sostanza distillata poteva essere o fenolo proveniente da anilina oppure cresolo proveniente da o-toluidina; ci assicurammo che si trattava appunto di o-cresolo; infatti ne preparammo il picrato che fuse a 88° conforme ai dati degli autori. Poi da un'altra porzione ottenemmo un bromoderivato che corrispondeva pel punto di fusione (56° - 57°) al 3-5-bibromocresolo.

Da ciò che precede rimane chiarito il contegno della chinolina nelle condizioni d'esperienza da noi realizzate: una parte passa a metilchetolo, un'altra parte perde, dopo l'apertura del nucleo, uno o due atomi di carbonio, per dare metil-o-toluidina e toluidina; ed il resto passa inalterato. La presenza delle toluidine è un fatto che concorre a sostenere la interpretazione da noi data della formazione del metilchetolo, almeno per ciò che riguarda la temporanea apertura del nucleo azotato; ma su ciò non crediamo di aver dato una spiegazione completamente soddisfacente e intendiamo riparlare prossimamente.

La reazione da noi ottenuta potrà, almeno lo speriamo, estendersi ad altri corpi eterociclici azotati; e così non è improbabile che si possano ottenere composti pirrolici dalle piridine: cosa che del resto abbiamo già verificata sommariamente e per la quale ci riserbiamo uno studio più preciso. Una volta generalizzata questa reazione, si potrà ritenere dimostrata in modo soddisfacente l'invertibilità di una delle più interessanti trasformazioni che conti la chimica organica.

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* ⁽¹⁾. Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

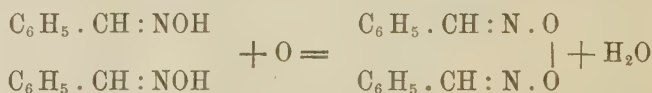
II.

Parte sperimentale.

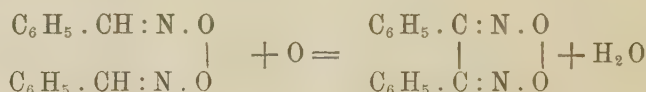
Fenildinitrometano



Nella IV Memoria sull'« isomeria della benzaldossima », E. Beckmann ⁽²⁾ dimostra che facendo agire tanto sulla α - che sulla β - benzaldossima il cosiddetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico $d=1,4$ e da anidride arseniosa), in soluzione eterea, si ottiene il perossido della benzaldossima (azo-benzenilperossido):



il quale sospeso in etere e trattato con altro *acido nitroso* si trasforma nel perossido della diossima del benzile:



Soggiunge inoltre che questo stesso perossido di diossima si può ottenere facendo agire sulla soluzione eterea della α - o della β - benzaldossima l'*acido nitroso* fino a che il precipitato, dapprima formatosi, si sia ridisciolto.

D'altra parte R. Scholl ⁽³⁾ nella sua Memoria sull'« azione del tetrossido di azoto sulle chetossime aromatiche e sulle gliossime » dice che le esperienze

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

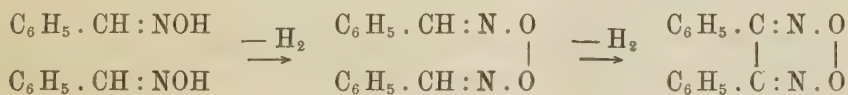
⁽²⁾ Berichte, 22, 1588 (1889).

⁽³⁾ Berichte, 23, 3496 (1900).

fatte nella supposizione di poter ottenere dalle aldossime, mediante il tetrossido di azoto, gli acidi nitrolici corrispondenti, hanno dato risultati negativi e che il tetrossido di azoto, invece di nitrare o di nitrosare, elimina idrogeno, cioè agisce semplicemente come ossidante. E, riferendosi alle esperienze di Beckmann sopra citate, soggiunge: « la benzaldossima è trasformata dal tetrossido di azoto, in soluzione eterea, nel perossido della diossima del benzile ».

Secondo le mie esperienze invece, il perossido della diossima del benzile non è che un prodotto secondario dell'azione del tetrossido di azoto sulla benzaldossima, mentre il prodotto principale è il cosiddetto fenildinitrometano $C_6H_5 \cdot CHN_2O_4$. Ed in realtà ho trovato che trattando una molecola di benzaldossima con una molecola di tetrossido di azoto si forma soltanto il 16 % di perossido contro il 50 % di fenildinitrometano, mentre per azione di due molecole di tetrossido *non si forma perossido* e risulta il 75 % di fenildinitrometano.

Il tetrossido di azoto agisce dunque sulla benzaldossima in due sensi ben diversi: o sostituisce l'idrogeno, direttamente legato al carbonio, col gruppo $O \cdot NO_2$, trasformandola, nel modo che ho detto sopra, in fenildinitrometano; ovvero ossida ed allora elimina prima due atomi di idrogeno da due molecole di benzaldossima con formazione di perossido di benzaldossima (e costituzione di un legame fra ossigeno ed ossigeno) e poi altri due atomi di idrogeno con formazione di perossido di benzildiossima (e costituzione di legame fra carbonio e carbonio):



Ma questa ossidazione, la quale secondo Beckmann (loc. cit.) avviene con un rendimento del 50 % per azione dell'anidride nitrosa, non è che una reazione secondaria (rendimento 16 %) quando si impiega una sola molecola di tetrossido di azoto, e non avviene affatto quando se ne impiegano due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima.* — Trattando, secondo il metodo sopra indicato, la benzaldossima sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, si ottiene il 16 % di perossido di benzaldossima, il 16 % di perossido di benzildiossima, il 12 % di benzaldeide ed il 50 % di fenildinitrometano.

Il perossido della benzaldossima

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \end{array} \text{ si separa sen-}$$

z'altro sotto forma di laminette bianche cristalline, insolubili nell'etere. Sciolto in cloroformio a 50° e precipitato con alcool, si fonde a 105° con decomposizione.

Gr. 0,2538 di sostanza fornirono cc. 26 di azoto ($H_o = 737,97$ $t = 15^\circ$),
ossia gr. 0,025279.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Azoto	11,71	11,67

La benzaldeide e il perossido della diossima rimangono sciolti nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente e distillando il residuo pastoso con una corrente di vapore. Passa la *benzaldeide*, che si trasforma nell'idrazone $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$ fusibile a 156° .

Gr. 0,1325 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto ($H_o = 726,409$ $t = 17^\circ$),
ossia gr. 0,018979.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{13}H_{12}N_2$
Azoto	14,32	14,28

Non volatile rimane il *perossido della diossima del benzile*

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C : N \cdot O \\ | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot O \end{array}$$

il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 115° .

Gr. 0,1469 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ($H_o = 726,88$ $t = 16^\circ$),
ossia gr. 0,017387.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{10}N_2O_2$
Azoto	11,83	11,77

Dal liquido alcalino per trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) si ricava il *fenildinitrometano* $C_6H_5 \cdot CHN_2O_4$, il quale cristallizzato dalla ligroina si fonde a 79° .

Gr. 0,2058 di sostanza fornirono cc. 28 di azoto ($H_o = 728,88$ $t = 16^\circ$),
ossia gr. 0,031497.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_6N_2O_4$
Azoto	15,35	15,38

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima.* — I prodotti di questa reazione sono soltanto *benzaldeide* (20 %) e *fenildinitrometano* (75 %). La prima si ottiene dalla soluzione eterea per svaporamento del solvente e distillazione del residuo col vapore; il secondo precipita quasi puro trattando la soluzione alcalina con acido solforico. Per l'analisi fu trasformato in sale potassico

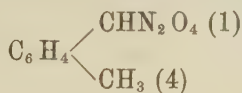
Gr. 0,3067 di sostanza, fornirono gr. 0,1216 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_5KN_2O_4$
Potassio	17,76	17,72

Il fenildinitrometano ottenuto con questo processo è identico a quello che alcuni anni fa ⁽¹⁾ ho preparato dall'isonitrosometilbenzilchetone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ma con un rendimento del 30-35 %. Ora invece il rendimento è, come ho detto, del 75 % e la preparazione molto più semplice.

p-Tolildinitrometano



Il comportamento della p-toluilaldossima $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ verso il tetrossido di azoto è del tutto simile a quello della benzaldossima: il prodotto principale della reazione è il p-tolildinitrometano il quale si forma nella proporzione del 50 % impiegando una sola molecola di tetrossido, e del 75 % impiegandone due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima.* — Trattando la p-toluilaldossima, sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, ed operando nel modo sopraindicato, si formano: il 16 % di perossido di p-toluilaldossima, il 15 % di perossido di p-tolildiossima, il 10 % di p-toluilaldeide ed il 50 % di p-tolildinitrometano.

Il perossido della p-toluilaldossima $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O}$ | essendo in-
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O}$

solubile nell'etere si separa subito dagli altri prodotti della reazione. Purificato mediante cristallizzazione del cloroformio, si presenta in laminette bianche splendenti che a 121° si decompongono con leggera esplosione.

Gr. 0,1980 di sostanza, fornirono cc. 18,5 di azoto ($\text{H}_0 = 733,036$ $t = 25^\circ$), ossia gr. 0,020119.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Azoto	10,16	10,44

È insolubile a freddo nell'alcool e nell'etere; discretamente solubile a caldo nel cloroformio e nel benzolo; un po' solubile a freddo nel cloroformio dal quale precipita per aggiunta di alcool ⁽¹⁾.

Questo perossido non si trova ancora descritto nella letteratura chimica; ho voluto perciò, per controllo, prepararlo anche col metodo di Beckmann (loc. cit.) cioè facendo passare in una soluzione eterea di p-toluilaldossima una corrente del cosiddetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico $d = 1,4$ e anidride arseniosa) e l'ho ottenuto cogli stessi caratteri e coll'identico punto di decomposizione sopra riferiti.

⁽¹⁾ Gazz. chim., 31, II, 133 (1901).

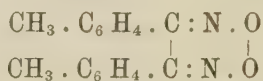
La p-toluilaldeide ed il perossido della p-tolildiossima rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono facilmente separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo pastoso alla distillazione col vapore. Passa la *p-toluilaldeide* la quale si caratterizza trasformandola in p-toluilenfenilidrazone $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:N \cdot NHC_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ (1). Per quest'ultimo Hanzlick e Bianchi (1) danno come punto di fusione 108°; il mio prodotto cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette giallognole fusibili a 114°.

Gr. 0,1897 di sostanza fornirono cc. 23 di azoto ($H_0 = 726,673$ $t = 24^\circ$), ossia gr. 0,024908.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2$
Azoto	13,13	13,37

Non volatile rimane il *perossido della diossima del p-tolile*



che cristallizza dall'alcool in splendidi aghi bianchi fusibili a 143°.

I. Gr. 0,3834 di sostanza fornirono gr. 1,0114 di anidride carbonica e gr. 0,1900 di acqua.

II. Gr. 0,3042 di sostanza fornirono cc. 28,5 di azoto ($H_0 = 726,91$ $t = 23^\circ$), ossia gr. 0,031014.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{16}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	71,94	—	72,18
Idrogeno	5,50	—	5,26
Azoto	—	10,19	10,52

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; è invece solubile a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

Che realmente si tratti del perossido della diossima del p-tolile, non ancora conosciuto, l'ho confermato riducendolo nella corrispondente diossima col metodo impiegato da Angeli (2) per il perossido della diossima del benzile.

Gr. 1 di sostanza sciolta a caldo in 30 cc. di alcool furono trattati con gr. 1,8 di polvere di zinco ed addizionati a poco a poco di gr. 0,5 di acido acetico glaciale, diluito con qualche goccia di alcool. Dopo riscalda-

(1) Berichte, 32, 1286 (1899).

(2) Gazz. Chim. 22, II, 479 (1892).

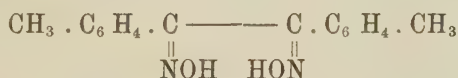
mento di un'ora a b. m. si separò l'eccesso di zinco, si eliminò il solvente e si sciolse il residuo in idrato sodico diluito precipitandolo poi nuovamente con acido solforico. Dopo cristallizzazione dal benzolo si ebbero in tal modo laminette bianche fusibili a 225°, precisamente come la diossima del p-tolile $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ già descritta da Stierlin ⁽¹⁾.

Gr. 0,1728 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto ($\text{H}_0 = 731,154$ $t = 24^\circ$), ossia gr. 0,017756.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Azoto	10,27	10,48

Siccome secondo Angeli ⁽²⁾ i perossidi delle diossime ridotti con polvere di zinco danno le sin-diossime, così la costituzione della p-tolildiossima che si fonde a 225° e che Stierlin (loc. cit.) distinse col prefisso α , dovrebbe essere la seguente:



Questa diossima sciolta in idrato sodico e trattata con ipoclorito sodico secondo il metodo da me proposto in una Nota precedente ⁽³⁾ dà immediatamente origine ad un precipitato bianco, il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 143° e si riconosce per il perossido della diossima primitivo.

Il p-tolildinitrometano $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ precipita solido dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito (previa eliminazione dell'etere disciolto con una corrente di aria) e cristallizzato dagli eteri di petrolio forma laminette bianche fusibili a 77°.

I. Gr. 0,2397 di sostanza fornirono gr. 0,4322 di anidride carbonica e gr. 0,0970 di acqua.

II. Gr. 0,1392 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($\text{H}_0 = 728,055$ $t = 23^\circ$), ossia gr. 0,019622.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
Carbonio	49,17	—	48,97
Idrogeno	4,49	—	4,08
Azoto	—	14,09	14,28

È solubile a freddo in tutti gli ordinari solventi organici salvo che negli eteri di petrolio nei quali è discretamente solubile a caldo e poco a freddo.

⁽¹⁾ Berichte, 22, 382 (1889).

⁽²⁾ Gazz. Chim. 22, II, 453 (1892).

⁽³⁾ Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLI, 419 (1905-906).

Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando vapori rossi e lasciando un residuo solido, il quale cristallizzato dall'acqua bollente fornisce aghi bianchi fusibili a 178° e che si riconoscono per acido p-toluenico $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Il suo *sale potassico* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CKN}_2\text{O}_4$ si ottiene nel miglior modo trattando la soluzione del dinitroidrocarburo in alcool o in etere con potassa alcoolica. Cristallizza dall'alcool in laminette gialle.

Gr. 0,2403 di sostanza fornirono gr. 0,0878 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_7\text{KN}_2\text{O}_4$
Potassio	16,60	16,66

È molto solubile a caldo nell'acqua e discretamente anche a freddo; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

Il *sale di argento* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CAgN}_2\text{O}_4$ precipita trattando la soluzione acquosa del sale potassico con nitrato di argento. Cristallizzato dall'acqua, ove è pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, si presenta in aghi gialli, stabili alla luce.

Gr. 0,1166 di sostanza fornirono gr. 0,0415 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_4$
Argento	35,59	35,64

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima*. — I prodotti di questa reazione sono soltanto il *p-tolildinitrometano* e la *p-toluilaldeide*. Il primo rappresenta il 75% dell'ossima impiegata e si isola dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito; la seconda (che rappresenta il 20% dell'ossima adoperata) rimane disciolta nell'etere e si può ricavare, dopo eliminazione del solvente, assoggettando il residuo alla distillazione col vapore.

Anisildinitrometano



Per azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di anisaldossima $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ in soluzione eterea si forma il 72% di anisildinitrometano, il 16% di anisalaldeide ed inoltre tracce del perossido della diossima dell'anisile.

L'anisalaldeide ed il perossido rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo alla distillazione col vapore. L'*anisaldeide*, che è volatile, si trasforma poi nell'idrazone $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 121°, conforme ai dati di Rudolph ⁽¹⁾.

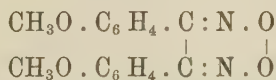
(¹) Annalen, 248, 103 (1888).

Gr. 0,1572 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto ($H_o = 722,777$ $t = 16^{\circ},5$),
ossia gr. 0,019472.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O$
Azoto	12,38	12,38

La sostanza non volatile, cristallizzata dall'alcool fornisce prismetti bianchi fusibili a 113° , essa però è in quantità così piccola da non poterla neppure assoggettare ad un'analisi. Che si tratti del *perossido della diossima dell'anisile*



non ancora conosciuto, risulta dalla sua identità col prodotto che appositamente ho preparato partendo dall'anisile $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Quest'ultimo si può ottenere, secondo Bösler⁽¹⁾, ossidando l'anisoino $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ col liquido di Fehling: ho trovato però che tale procedimento non è conveniente perchè rimane sempre dell'anisoino inalterato, e la stessa osservazione fu fatta recentemente da Biltz e Arnd⁽²⁾ i quali consigliano anzi di ripetere più volte il trattamento colla soluzione ramica.

Ottimi risultati invece ho ottenuto facendo l'ossidazione dell'anisoino, sciolto in acido acetico glaciale, colla quantità teorica di anidride cromica addizionata di qualche goccia di acqua e sciolta pure in acido acetico. La reazione si inizia da sè, per completarla si scalda 10 minuti all'ebollizione; il liquido raffreddato si versa poi in acido cloridrico diluito e si cristallizza dall'alcool il prodotto separatosi. Rendimento in anisile: quantitativo.

Per preparare la β -diossima dell'anisile $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, anzichè ricorrere al metodo di Stierlin⁽³⁾, che consiste nel riscaldare a 170° in tubo chiuso l'anisile con alcool e cloridrato di idrossilamina e che obbliga di operare su piccola quantità di sostanza, ho trovato più conveniente di trattare l'anisile sciolto in alcool con un eccesso di cloridrato di idrossilamina e idrato sodico in soluzione acquosa concentrata e riscaldare a bagno-maria con apparecchio a ricadere fino a che, diluendo con acqua, non si forma più intorbidamento. Acidificando quindi la soluzione, la diossima precipita, e dopo cristallizzazione dal benzolo, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, la si ottiene in aghi bianchi fusibili a 195° .

Per trasformarla in perossido ho seguito il mio metodo dell'ipoclorito sodico (loc. cit.), cioè ho sciolto la diossima in idrato sodico diluito ed ho

⁽¹⁾ Berichte, 14, 327 (1881).

⁽²⁾ Annalen, 339, 267 (1905).

⁽³⁾ Berichte, 22, 378 (1889).

versato quindi la soluzione in quella dell'ipoclorito: ottenni subito un precipitato che cristallizzato dall'alcool fornì aghetti bianchi splendenti fusibili a 113° ed identici con quelli che, in quantità piccolissima, si formano nell'azione del tetrossido di azoto sull'anisaldossima.

Gr. 0,1565 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto ($H_o = 729,055$ $t = 25^\circ$), ossia gr. 0,014273.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_4$
Azoto	9,12	9,39

Il perossido della diossima dell'anisile è molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

L'*anisildinitrometano* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHN_2O_4$ (p-metossifenildinitrometano) si ottiene dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) e cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in fini aghi fusibili a 34°.

I. Gr. 0,2170 di sostanza fornirono gr. 0,3627 di anidride carbonica e gr. 0,0798 di acqua.

II. Gr. 0,1904 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto ($H_o = 721,543$ $t = 16^\circ$), ossia gr. 0,025053.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_8N_2O_5$
Carbonio	45,52	—	45,28
Idrogeno	4,07	—	3,77
Azoto	—	13,15	13,20

È solubile anche a freddo in tutti i solventi organici ordinari, eccetto che negli eteri di petrolio nei quali è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo. Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando dei vapori rossi e lasciando come residuo dell'acido anisico $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ il quale, dopo cristallizzazione dell'acqua si fonde a 182°.

Il suo *sale potassico* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CKN_2O_4$ si prepara trattando una soluzione alcoolica od eterea del dinitroidrocarburo con potassa alcoolica e può cristallizzare sia dall'acqua, ove è molto solubile a caldo e discretamente anche a freddo, sia dall'alcool, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo.

I. Gr. 0,2490 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,0870 di solfato potassico.

II. Gr. 0,2487 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,0871 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_7KN_2O_5$
Potassio	15,66	15,68	15,60

Appena si separa dall'acqua per raffreddamento il sale forma lamine rosse le quali nello spazio di circa un'ora ed in seno alle stesse acque madri, si trasformano in un aggregato di prismi gialli. Il cambiamento di colore comincia a manifestarsi in alcuni punti e poi si estende a tutta la massa; esso ha pure luogo, però più lentamente, col sale cristallizzato dall'alcool e lasciato seccare sia all'aria che nel vuoto.

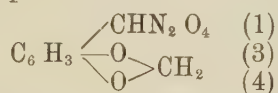
Il *sale di argento* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CAgN_2O_4$ si precipita trattando la soluzione del sale potassico con nitrato di argento, cristallizzato dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta in laminette giallo-ranciate, stabili alla luce.

Gr. 0,2067 di sostanza fornirono gr. 0,0704 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7AgN_2O_5$
Argento	34,05	33,85

Piperonildinitrometano



Trattando, come nel caso precedente, una molecola di piperonaldossima $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH:NOH$ con una molecola di tetrossido di azoto, si ottiene il 12% di piperonal e il 70% di piperonildinitrometano.

Il *piperonal* $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$ rimane sciolto nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si isola eliminando il solvente e distillando il residuo col vapore: dopo cristallizzazione dall'acqua si fonde a 36°.

Il *piperonildinitrometano* $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHN_2O_4$ precipitato dalla sua soluzione alcalina mediante acido solforico e cristallizzato dagli eteri di petrolio, si presenta in laminette bianche le quali si fondono a 72° e verso 130° si decompongono con sviluppo di vapori rossi.

I. Gr. 0,3771 di sostanza fornirono gr. 0,5877 di anidride carbonica e gr. 0,1075 di acqua.

II. Gr. 0,2330 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto ($H_0 = 729,527$ t = 16°), ossia gr. 0,028711.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_6N_2O_6$
Carbonio	42,53	—	42,47
Idrogeno	3,16	—	2,65
Azoto	—	12,32	12,38

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo negli altri solventi organici ordinari.

Il suo *sale potassico* $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CKN}_2\text{O}_4$ forma prismetti gialli ed è discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua, poco a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

I. Gr. 0,6653 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,2198 di solfato potassico.

II. Gr. 0,3224 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,1057 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $\text{C}_8\text{H}_5\text{KN}_2\text{O}_6$
Potassio	14,81	14,69	14,77

Il *sale di argento* $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CAgN}_2\text{O}_4$ cristallizza dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, in aghi rossi stabili alla luce.

Gr. 0,3108 di sostanza fornirono gr. 0,1000 di argento.

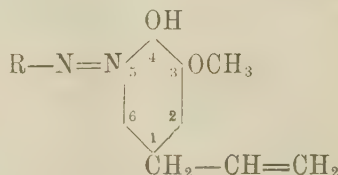
Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_5\text{AgN}_2\text{O}_6$
Argento	32,17	32,43

Chimica. — *Isomeria nella serie degli ossiazocomposti. Sui 5-azoisoeugenoli* ⁽¹⁾. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota ⁽²⁾ pubblicata in collaborazione col prof. Oddo si erano descritti alcuni derivati azoici dell'eugenolo; in un'altra, pure in collaborazione col prof. Oddo, di prossima pubblicazione, abbiamo riferito lo studio su tale argomento, specialmente in rapporto al dibattuto argomento della costituzione degli ossiazocomposti.

Lasciando impregiudicata la quistione della vera formula che devesi attribuire agli azofenoli, quistione che non interessa lo scopo di questo lavoro, ed adoperando per semplicità la formula fenolica, gli azoeugenoli si possono rappresentare nel modo seguente:



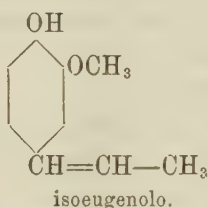
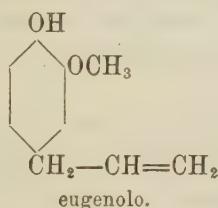
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio Chimica-farmaceutica dell'Università di Cagliari.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It., XXXV, p. I, 55 (1905).

in cui R rappresenta un radicale aromatico qualunque. Numerando i vertici dell'esagono, nel modo sopra indicato, il gruppo azoico $R - N = N -$ va ad occupare certamente la posizione 5, orto rispetto all'ossidrile, essendo occupata la posizione para dal radicale allilico.

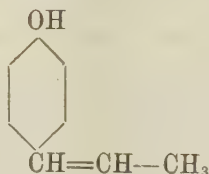
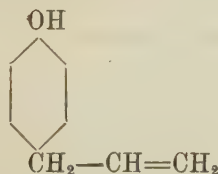
I diversi azoeugenoli si preparano facilmente nella copulazione dei diazoniosali, ottenuti dalle diverse aniline, con la soluzione alcalina dell'eugenolo; essi cristallizzano con estrema facilità dall'alcool diluito in aghi prismatici diversamente colorati; danno tutti, per trattamento con anidride acetica e acetato sodico fuso, gli acetil derivati corrispondenti; alcuni di essi, per l'azione dei ioduri dei radicali alcoolici in soluzione di alcool assoluto e di alcoolato sodico, danno gli eteri ossidi; si riducono con la fenilidrazina in amino eugenoli secondo la reazione scoperta da Oddo e da me ⁽¹⁾; disciolti negli alcali diluiti all'ebollizione, riprecipitano inalterati per raffreddamento.

Il fatto che tali composti si ottengono facilmente puri, mi ha invogliato a preparare e studiare i loro isomeri dall'isoeugenolo, che si trova in commercio. Le notevoli differenze che si riscontrano nei due fenoli olefinici, l'eugenolo e l'isoeugenolo, sono dovute alla catena laterale a tre atomi di carbonio, che nel primo di questi fenoli ha struttura allilica, nel secondo struttura propenilica:



A questi due fenoli olefinici corrispondono due serie di derivati isomere tra di loro.

Siccome nella letteratura non si trovano descritti casi di isomeria tra ossiazocomposti di questa specie, il presente lavoro può servire a colmare questa lacuna; altri casi simili si potranno illustrare studiando comparativamente i derivati azoici dell'allilfenolo e del pronenilfenolo:



La costituzione della catena laterale a tre atomi di carbonio, modifica notevolmente i caratteri fisici e chimici delle due serie di azoisoeugenoli in rapporto ai loro isomeri azoeugenoli.

⁽¹⁾ Berichte XXXVII, 2752 (1905).

Infatti gli azoisoeugenoli:

I. A differenza dei loro isomeri ottenuti dall'eugenolo, non si possono ottenere cristallizzati nè dall'alcool, nè dagli altri solventi. Alcuni si possono purificare sciogliendoli all'ebollizione negli alcoli amilico o isobutilico e lasciando raffreddare le soluzioni così ottenute. In tal caso gli azocomposti si depongono in seno al liquido come polvere amorfa. Dall'alcool, dalla benzina, dal cloroformio e da altri solventi in cui sono solubili, essi si depongono per raffreddamento allo stato vischioso: da miscugli di solventi nei quali varia il grado di solubilità degli azoisoeugenoli, questi non hanno maggior tendenza a cristallizzare.

II. Riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali diluiti, non presentano differenze notevoli paragonati agli azoeugenoli; ma da questi nettamente si distinguono nel comportamento idrolitico.

Tutti i numerosi azoeugenoli studiati da me in collaborazione col professor Oddo, sciolti all'ebollizione nelle soluzioni acquose diluite degli idrati alcalini, filtrati e lasciati riposare, si idrolizzano rapidamente precipitando inalterati e conservando inalterato il loro punto di fusione primitivo; gli azoisoeugenoli al contrario, sottoposti ad analogo trattamento restano disciolti nella soluzione alcalina e nemmeno dopo alcune settimane di riposo si idrolizzano, se non in tenuissima quantità. Dalle soluzioni alcaline essi riprecipitano o per azione di una corrente di anidride carbonica o per acidificazione con un acido minerale qualunque.

III. Mentre gli azoeugenoli presentano tutti un punto di fusione ben definito, i loro isomeri azoisoeugenoli non fondono, ma si decompongono a certe temperature imbrunendo prima e poi lentamente alterandosi e svolgendo gas.

IV. La riduzione con fenilidrazina, che ha carattere esplosivo con gli azoeugenoli ⁽¹⁾ e che conduce all'aminoeugenolo, non avviene con gli azoisoeugenoli. Riscaldando, per esempio, il β -naftilazoisoeugenolo con fenilidrazina e tenendo immerso in questo miscuglio un termometro non si produce quella reazione, che è così caratteristica per gli ossiazocomposti in genere; quando poi il termometro è salito verso i 100° gradi e si dovrebbe supporre, per analogia di comportamento con altri corpi di simile costituzione, di già avvenuta la riduzione, questa non ha avuto luogo. Continuando il riscaldamento fino a 200° ed analizzando poi il prodotto della reazione, vi si trova la maggior parte del prodotto di partenza inalterato senza traccia di aminofenolo.

V. Facendo bollire un azoisoeugenolo con anidride acetica e acetato sodico fuso si formano composti amorfi, che hanno tutti i caratteri degli acetilderivati. Separando questi per aggiunta di acqua al prodotto della reazione, la soluzione acquosa emana un odore aromatico gradevolissimo che rassomiglia a quello del lampone e talvolta si osserva una bella fluorescenza.

(¹) Berichte, loc. cit.

La causa di questo comportamento non si è potuta ancora determinare, ma sarà oggetto di studio ulteriore.

PARTE SPERIMENTALE.

Dei possibili azoisoeugenoli che si possono preparare introducendo nella molecola dell'anilina o della naftilammina usata nella formazione del diazoniosale, dei radicali differenti, descriverò i seguenti:

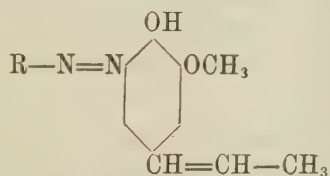
1) Benzolazoisoeugenolo; 2) o-toluolazoisoeugenolo; 3) m-toluolazoisoeugenolo; 4) o-nitrobenzolazoisoeugenolo; 5) p-nitrobenzolazoisoeugenolo; 6) β -naftilazoisoeugenolo; 7) α -naftilazoisoeugenolo.

Il metodo di preparazione da me seguito per ottenere questi prodotti non differisce da quello descritto nel lavoro, già citato, sugli azoeugenoli.

Le diverse aniline o naftilammine si sciolgono in acido cloridrico e la soluzione si raffredda; vi si aggiunge il nitrito sodico in soluzione e il diazoniosale formatosi si copula con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

Si originano subito dei precipitati, che formano una poltiglia densa e che bisogna separare filtrando sotto pressione.

Gli azoisoeugenoli ed analogamente gli azoeugenoli hanno il gruppo azoico $R-N=N-$ in posizione 5 e, prescindendo da ogni considerazione teorica, si possono rappresentare con la seguente formula:



in cui R rappresenta il radicale aromatico delle diverse aniline o naftilammine adoperate per la preparazione del diazoniosale.

I.

Benzolazoisoeugenolo.

Questo composto fu già preparato, insieme al suo isomero ottenibile dall'eugenolo, da W. Borsche e F. Streitberger ⁽¹⁾.

Gr. 9 di anilina, di recente distillata, si mescolano con 27 cc. di acido cloridrico puro al 30 %, circa. Il cloridrato formatosi si scioglie in 200 cc. di acqua: si raffredda con ghiaccio e si aggiungono 50 cc. di nitrito sodico al 20 %.

(¹) Berichte XXXVII, 4135 (1904).

La soluzione del diazosale originatosi si versa in quella alcalina dell'isoeugenolo, contenente 17 grammi di isoeugenolo in 45 cc. di idrato sodico al 20 %.

Si forma subito un abbondante precipitato rosso-mattone che s'impasta con l'acqua in una poltiglia densa. Per separare il benzolazoisoeugenolo si filtra alla pompa sotto pressione. Il composto azoico lavato ripetutamente ed asciugato si presenta come una polvere amorfa. Si purifica sciogliendolo a caldo negli alcali diluiti e riprecipitandolo con una corrente di anidride carbonica o con un acido minerale qualunque.

Gr. 0,2109 di sost.: N cc. 20, T. 24°,1 e H. 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N	10,6	10,4

Il benzolazoisoeugenolo si differenzia dal suo isomero per tutti quei caratteri che abbiamo esposto in precedenza.

Non cristallizza da nessun solvente, non fonde; sciolto all'ebollizione negli alcali diluiti e lasciato riposare, in seno al liquido non si depone il prodotto inalterato: trattato con anidride acetica e acetato sodico fornisce una polvere bruno-rossastra che ha tutti i caratteri di un acetilderivato. Infatti non è affatto solubile negli alcali diluiti: riscaldato con acido cloridrico concentrato ed alcool manda odore di etere acetico; sciolto in etere e trattato con cloruro ferrico in soluzione eterea. non reagisce. La soluzione acquosa dalla quale è stato separato l'acetilderivato ha un odore gradevole di lampone.

Mescolando il benzolazoisoeugenolo in una bevuta con fenilidrazina e sottoponendo la miscela all'azione del calore, non si osserva nemmeno alla temperatura di 100° l'iniziarsi di quella reazione tumultuosa, che ha luogo invece sottoponendo allo stesso trattamento i diversi ossiazocomposti. Anche dopo lungo riscaldamento a temperatura più elevata fino a 200°, si nota una decomposizione della fenilidrazina, ma analizzando il prodotto della reazione si ritrova quasi tutto il benzolazoisoeugenolo inalterato e non si riesce a identificare nessun amincfeenolo.

Per riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali e negli acidi, il benzolazoisoeugenolo si comporta analogamente al suo isomero benzolazoeugenolo. Si scioglie poco a freddo nelle soluzioni al 5 % di idrato sodico, ma la solubilità aumenta notevolmente riscaldando. È insolubile negli alcali concentrati, come pure negli acidi diluiti. Si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo intensamente in bruno; reagisce energicamente fino ad accendersi con l'acido nitrico fumante. È facilmente solubile nell'acido acetico e nei vari solventi organici, dai quali però si depone per raffreddamento sempre vischioso senza mostrare nessuna tendenza a cristallizzare.

Trattato in soluzione eterea con cloruro ferrico, sciolto pure in etere, mostra, colorando il liquido in bruno, una reazione che è paragonabile a quella che dà il benzolazoeugenolo nelle stesse condizioni.

II.

O-toluolazoisoeugenolo.

È stato preparato nello stesso modo del composto precedente, partendo dall'o-toluidina.

Si presenta come una polvere rosso-bruna, che non si può ottenere cristallizzata da nessun solvente. Si purifica sciogliendolo a caldo negli idrati alcalini diluiti e riprecipitandolo con anidride carbonica o con un acido inorganico qualunque. Non fonde; a 62° comincia ad alterarsi imbrunendosi e superata questa temperatura continua a decomporre lentamente.

Gr. 0,3012 di sost. N cc. 25, T. 14° e H. 755 mm.

Trovato %		Calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	9,6	9,9

La sostanza è facilmente solubile nei solventi organici comuni; si scioglie poco nella ligroina, nell'etere di petrolio e nel tetracloruro di carbonio. A freddo si scioglie appena negli alcali diluiti, ma la solubilità cresce con la temperatura. Sciolto all'ebollizione in una soluzione al 5 % di idrato sodico e filtrando il liquido rosso-bruno ottenuto, anche dopo una settimana di riposo non si precipita la sostanza inalterata, contrariamente a quanto avviene e con estrema facilità, con l'isomero ottenuto dall'eugenolo.

Trattato in soluzione eterea o benzenica con cloruro ferrico sciolto in etere, si forma una colorazione bruna.

Per azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico, dopo sette ore circa di ebollizione dà luogo alla formazione di un composto che ha i caratteri di un acetilderivato. Nella soluzione acquosa in cui si è separato questo prodotto si rende manifesto un gradevole odore aromatico di lampone.

Trattato analogamente al composto precedentemente descritto, l'o-toluolazoisoeugenolo in presenza di fenilidrazina rimane per la maggior parte inalterato.

III.

M-toluolazoisoeugenolo.

La preparazione di questo composto, fatta partendo dalla m-toluidina con lo stesso processo descritto in precedenza, dà luogo ad una poltiglia giallo-rossastra, dalla quale si separa il m-toluolazoisoeugenolo filtrando sotto pressione.

Si ottiene in tal modo una polvere rossastra, che si lava ripetutamente con acqua. Molti tentativi fatti per ottenere il composto allo stato cristallino son riusciti infruttuosi. Si può purificare sciogliendolo in alcali diluiti all'ebollizione e riprecipitandolo con un acido minerale; ovvero sciogliendo nell'alcool a 90° assieme a polvere di carbone animale a bagno maria, filtrando e lasciando riposare. In tutti i casi il m-toluolazoisoeugenolo si ottiene sotto forma di polvere amorfa rossastra che verso 60° imbrunisce e dopo questa temperatura si va modificando lentamente fino a decomorsi verso 100°.

Gr. 0,1901 di sost. N = cc. 16, T. 13° e H. 759 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N 9,8	9,9

Il m-toluolazoisoeugenolo si scioglie nei solventi organici più comuni: è poco solubile nella ligroina e nel tetracloruro di carbonio; si scioglie poco negli alcali diluiti a freddo, ma a caldo la solubilità aumenta in modo rilevante: filtrando e abbandonando al riposo la soluzione alcalina bollente, il composto azoico non si depone. Non è solubile negli acidi diluiti; si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in bruno intenso. Con l'acido nitrico reagisce energicamente bruciando.

Il suo comportamento col cloruro ferrico, con l'anidride acetica e con la fenilidrazina è completamente analogo a quello dell'o-toluolazoisoeugenolo.

IV.

β -naftilazoisoeugenolo.

Venne preparato nel solito modo partendo dalla β -naftilamina.

Si ottiene una polvere rosso-mattone amorfa.

Si può purificare sciogliendola all'ebollizione nell'alcool amilico e filtrando la soluzione.

Col riposo si depone una polvere, che al microscopio si presenta quasi completamente amorfa: soltanto vi si scorgono alcune facce che paiono di cristalli prismatici; ripetendo però il trattamento con alcool amilico per parecchie volte, questa eventuale tendenza a cristallizzare non si accentua. La polvere in questo modo ottenuta ha un colore bruno nero, differente da quella ottenuta nella preparazione, la quale è rosso-mattone.

Verso 150° si decompone senza fondere.

Sost. gr. 0,3212; N = cc. 24, T. 21° e H. 755 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N 8,4	8,8

Il β -naftilazoisoeugenolo si scioglie facilmente nei solventi organici più comuni, ma da essi non si può purificare perchè si ottiene vischioso. Sola-

mente dall'alcool amilico, come ho già detto e dall'alcool isobutilico, si depone sotto forma amorfa. Non si scioglie negli acidi diluiti.

Con l'acido solforico concentrato e con l'acido nitrico fumante si comporta analogamente ai composti precedenti.

È pochissimo solubile a freddo negli alcali diluiti; vi si scioglie abbastanza a caldo e dalla soluzione alcalina vien riprecipitato per azione di un acido inorganico qualunque, sotto forma di una polvere nera. Non si idrolizza per raffreddamento della sua soluzione alcalina che in quantità tenuissima.

Trattato con anidride acetica e acetato sodico fuso, in palloncino a ricadere a bagno di lega per sette ore, dà luogo alla formazione di una polvere grigia, che si separa per trattamento con acqua. Nella soluzione acquosa quell'odore di lampone, che è il caratteristico comportamento di questi azoisoeugenoli, è marcatissimo più che negli altri casi già citati; anche diluendo con molta acqua la soluzione, il profumo gradevolissimo perdura in tutta la sua intensità. La soluzione inoltre presenta una bella fluorescenza azzurragnola.

Il comportamento con cloruro ferrico e con la fenilidrazina non differisce sensibilmente da quello descritto per gli altri azoisoeugenoli.

V.

α -naftilazoisoeugenolo.

Si prepara come il composto precedente, partendo dall' α -naftilamina.

È una polvere rosso-bruna amorfa, che si decompone senza fondere. Si purifica nello stesso modo del β -naftilazoisoeugenolo.

Sost. gr. 0,2711; N cc. 21, T. 22° e H. 762, 1 mm.

Trovato %		Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N	8,7	8,8

Si comporta analogamente al prodotto precedente.

VI.

O-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Si ottiene diazotando il cloridrato dell'o-nitranilina e copulando, col solito processo, il diazosale con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

È una polvere rosso-bruna, amorfa, che non mostra nessuna tendenza a cristallizzare e che si può purificare per soluzione negli alcali e riprecipitazione con una corrente di anidride carbonica. A 60° comincia ad alterarsi: a 120° circa si inizia lentamente la decomposizione, senza fondere.

La presenza del gruppo N_2 nella sua molecola fa aumentare in modo rilevante la sua solubilità negli alcali diluiti.

È facilmente solubile nei solventi organici, ma da nessuno di essi si può ottenere cristallizzato.

Ha comportamento simile ai composti precedenti.

VII.

p-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Venne preparato partendo dalla p-nitroanilina.

È una polvere simile alla precedente, con cui ha comuni i caratteri di solubilità e il comportamento chimico.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota di R. CIUSA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

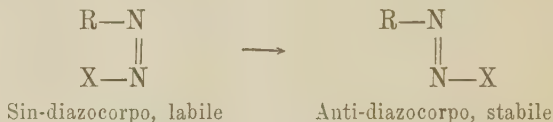
Come è noto, uno dei fenomeni che la luce induce sui composti non saturi è il passaggio di un isomero stereochimico nell'altro. In generale la forma « cis-trans » passa nella forma « cis ».

Ciamician e Silber, studiando l'azione della luce sulle tre nitrobenzalan-tiossime, hanno trovato che esse si trasformano nelle rispettive nitrobenzalsi-nossime ⁽²⁾.



Come Hantzsch ha insegnato, esiste la più stretta analogia fra le isomerie dipendenti rispettivamente dal doppio legame etilenico, dal doppio legame fra carbonio e azoto, e dal doppio legame fra azoto ed azoto ⁽³⁾.

I corpi diazoici riferentisi a quest'ultimo caso possono esistere in due forme stereoisomere ⁽⁴⁾



e delle quali la labile passa facilmente nella forma stabile.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti XII, 2° sem. 1903, 528. La m-nitrobenzalan-tiossima sembrava far eccezione: per esperienze eseguite, e che formeranno oggetto di una prossima Nota, posso affermare che anche quest'ossima si comporta normalmente.

⁽³⁾ B. 27, 1702.

⁽⁴⁾ B. 28, 1734.

Era presumibile che anche per questi corpi la luce favorisse, ed accelerasse il passaggio dell'isomero meno stabile in quello stabile: le esperienze che seguono, e che mi riservo di continuare, hanno confermato perfettamente la mia previsione, dando così una prova indiretta che l'isomeria dei corpi diazoici è geometrica e non di struttura.

Ho cominciato queste ricerche dai cianuri dei corpi diazoici, pel fatto che essi sono relativamente di facile preparazione ed abbastanza stabili. Il cianuro del sin-tribromodiazobenzolo fu preparato nel modo seguente.

5 gr. di s-tribromoanilina si sospendono in 25 gr. di alcool assoluto, cui si aggiunge un poco più della quantità calcolata di acido solforico.

Sul miscuglio, raffreddato con ghiaccio, si fa passare una rapida corrente di acido nitroso fino a completa soluzione della tribromoanilina, ed il solfato del s-tribromodiazobenzolo si precipita con etere raffreddato con ghiaccio e sale — un eccesso d'acido solforico impedisce la cristallizzazione del solfato — si filtra alla pompa, il sale si lava con etere freddo e si secca rapidamente nel vuoto ⁽¹⁾.

Il solfato così preparato è puro e sciolto in acqua dà con cromato potassico un precipitato giallo di cromato di s-tribromodiazobenzolo, che, lavato con etere e seccato nel vuoto si presenta in cristallini aghiformi giallo-chiari. Questo cromato è solubile in alcool, insolubile negli altri solventi, lasciato a sè nel vuoto si mantiene inalterato, esplode però con violenza straordinaria scaldato od a contatto dell'acido nitrico fumante.

Gr. 0,4277 di sost. diedero gr. 0,0758 di Cr_2O_3

$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{HCrO}_3$ Calc. Cr. 11,74. Trov. 12,12.

Alla soluzione acquoso-alcoolica del solfato raffreddato a 10° si aggiunge goccia a goccia una soluzione acquoso-alcoolica di cianuro di potassio parimenti raffreddato a 10° . Il miscuglio deve rimanere acido. Il sin-cianuro che precipita si filtra alla pompa, si lava con acqua a 0° , e si purifica sciogliendolo in alcool freddo e riprecipitandolo con acqua a 0° . Si ottengono così delle scaglie gialle fondenti esattamente a 59° ⁽²⁾.

Gr. 3 di sin-cianuro sciolti in 20 gr. di benzolo secco furono esposti alla luce dal 23-6-1906 al 26-6-1906. Aperto il tubo ed evaporato il benzolo nel vuoto rimane una sostanza rosso-cristallina, che cristallizzata dall'alcool si presentava in aghetti rosso-scuri fondenti a 149° . Hantzsch e Schultze danno per punto di fusione del cianuro dell'anti-s-tribromo diazo-benzolo 147° .

⁽¹⁾ Vedi anche Silberstein J. P. [2] 27, 113. Ho creduto utile descrivere per disteso la preparazione del solfato del tribromodiazobenzolo, pel fatto che la descrizione fattane da Silberstein non mi sembra completa.

⁽²⁾ Hantzsch e Schultze, B. 28, 666.

Gr. 0,1222 di sost. diedero gr. 0,1038 di CO_2 e gr. 0,0122 d. H_2O
Gr. 0,1073 di sost. diedero cm^3 11 di N (29° , 766 mm)

$\text{Br}_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{N}_2 \text{CN}$. Calc. c. 22,83; H 0,54; N 11,41.

Trov. " 23,16; " 1,10; " 11,27.

Dalla prova all'oscuro si riottenne il sin-s-tribromodiazobenzolcianuro inalterato. La soluzione precedentemente colorata in giallo, si era colorata però in rossastro.

Chimica. — *Sopra i β -nitroisapioli* ⁽¹⁾. Nota di E. RIMINI ed F. OLIVARI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Per azione del cloruro di acetile sul nitrosito di anetolo e successiva distillazione nel vuoto del composto acetilato, il Toennies ⁽²⁾ ottenne un prodotto che erroneamente ritenne per una monossima del dichetone dell'anetolo.

Più tardi Angeli ⁽³⁾ facendo agire la potassa alcoolica sul nitrosito di isosafrolo, preparò un prodotto di natura analoga a quello del Toennies.

In seguito in collaborazione con Rimini ⁽⁴⁾ ne modificò il metodo di preparazione, producendolo cioè per azione della piperidina sul nitrosito.

Il buon rendimento permise uno studio particolareggiato di questa sostanza sino a determinarne la costituzione, che risultò quella di un β -nitro-isosafrolo:



costituzione questa che fu poi confermata dallo stesso Angeli ⁽⁵⁾ colla sintesi operata per mezzo del piperonalio e del nitroetano.

Molto posteriormente il Wallach ⁽⁶⁾ il quale, secondo sue dichiarazioni, non conosceva le succitate ricerche di Angeli e Rimini, preparò e studiò il β -nitroanetolo, il β -nitroisosafrolo ed il β -nitrometilisoegenolo, confermando la struttura già data per questi composti.

Lo scorso anno Rimini ⁽⁷⁾ preparò la β -nitroisomiristicina.

Noi abbiamo completato la preparazione dei β -nitroderivati dei composti sinora conosciuti della serie dell'anetolo, e ci siamo indotti a farne oggetto della presente Nota avendo potuto altresì isolare ed identificare una sostanza che in piccolissima quantità accompagna la formazione del nitrocomposto.

Le interessanti ricerche di Ciamician e Silber hanno dimostrato che in natura esistono due diversi apioli, uno nell'olio di prezzemolo, l'altro nel-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Berl. Ber. 20, pag. 2983.

⁽³⁾ Gazz. Chim. Ital. XXII, parte II, pag. 446.

⁽⁴⁾ Gazz. Chim. Ital. XXVI, parte I, pag. 7.

⁽⁵⁾ Gazz. Chim. Ital. XXIX, parte I, pag. 275.

⁽⁶⁾ Liebig's Annalen 332, pag. 305.

⁽⁷⁾ Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

l'olio di aneto, i quali per trattamento con potassa alcoolica o meglio con etilato sodico, danno origine a due nuovi prodotti isomeri, cioè a due isapioli.

Di entrambi questi isapioli noi abbiamo preparato i rispettivi β -nitroderivati.

Il nitrosito d'isapiolo d'aneto, preparato colle modalità indicate da uno di noi ⁽¹⁾, è costituito da una polvere finissima, giallocitrina che fonde con decomposizione verso 134°.

Gr. 0,2405 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Trovato
N = 9,39	9,60

Questo nitrosito, sospeso in alcool, si scioglie con leggero riscaldamento e con svolgimento gassoso nella piperidina; la soluzione per aggiunta di acqua diviene lattiginosa e col riposo lascia un piccolo deposito.

Filtrando e facendo gorgogliare a traverso il liquido filtrato, di colore leggermente giallognolo, una corrente di acido carbonico, si separa un bel precipitato giallo che ricristallizzato dall'alcool fonde a 94°-95°.

La piccola quantità d'isapiolo d'aneto di cui disponevamo (tre grammi) non ci ha permesso di estendere le nostre indagini.

Peraltro una determinazione di azoto, il modo di formazione ed il colore, non lasciano alcun dubbio che si tratti del β -nitroisapiolo d'aneto.

Gr. 0,4116 di sostanza diedero cc. 19,6 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,39

Il β -nitroisapiolo di prezzemolo, che noi abbiamo preparato in modo perfettamente identico, cristallizza dall'alcool in magnifici aghi setacei di color giallo, i quali fondono a 96°.

Gr. 0,4267 di sostanza diedero cc. 19,8 di azoto misurati a 13° ed a 768 mm. di pressione.

In cento parti

Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,54

Trattando la soluzione acetica di questo nitroderivato con bromo sino a persistenza di colore, versando poi in molt'acqua ed eliminando con anidride solforosa l'eccesso di bromo, si ottiene una polvere lievissimamente giallognola che, riscaldata su lamina di platino, deflagra, e cristallizza dall'alcool in laminette che fondono a 120°.

Il prodotto era in quantità insufficiente per un'analisi; ma dopo quanto uno di noi ha dimostrato a proposito dell'azione del bromo sulla β -nitroiso-

(¹) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

miristicina⁽¹⁾, con tutta probabilità esso è da considerarsi come un bromo-derivato della seguente costituzione:



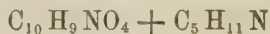
Il β -nitroisapiolo di prezzemolo trattato in soluzione acquosa alcoolica con quantità equimolecolari di cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico, dà origine ad una sostanza perfettamente bianca che purificata, per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fonde a 160° ed all'analisi dà numeri i quali concordano con quelli richiesti dall'apiolaldossima.

Gr. 0,3593 di sostanza diedero cc. 19 di azoto misurati a 13° ed a 765 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{10}NO_5$	Trovato
N = 6,22	6,29

Parecchi anni or sono, Angeli in collaborazione con uno di noi ebbe a dimostrare che dalle acque madri della preparazione del β -nitroisosafrolo, si separa una sostanza bianca, fusibile verso i 134° che deve considerarsi come un prodotto di addizione del nitrocomposto colla piperidina:



Nella preparazione della β -nitroisomiristicina e del β -nitroisapiolo di prezzemolo, ci è stato dato di isolare dalle acque madri oltre del composto di addizione della piperidina, di cui non abbiamo creduto opportuno occuparci, un'altra sostanza la quale si forma in piccolissima quantità.

Per la identificazione ci siamo serviti di quella isolata nella preparazione della β -nitroisomiristicina.

Cristallizzata dall'alcool, in cui è abbastanza solubile, fondeva a 115°; le analisi peraltro hanno posto in evidenza che essa conteneva costantemente tenuissime quantità di azoto da attribuirsi anzichè ad azoto costituente della molecola, ad impurità presumibilmente dovute a tracce del composto di addizione colla piperidina, che l'inquinavano e dalle quali, data la scarsità del materiale, non era possibile liberarla con ripetute cristallizzazioni.

Il punto di fusione, il quale si avvicinava a quello dell'aldeide miristicinica (130°), ci ha fatto dubitare di aver a che fare con questa sostanza e ci ha indotto a trattarla con semicarbazide.

Abbiamo così potuto preparare un semicarbazone poco solubile in alcool e dal quale cristallizza lentamente in minutissimi aghi bianchi setacei che fondono con leggera decomposizione a 215°.

L'analisi ha dato numeri i quali sufficientemente concordano con quelli richiesti dalla formula del semicarbazone nell'aldeide miristicinica.

(¹) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pagg. 408-411.

Gr. 0,1596 di sostanza diedero cc. 26,7 di azoto misurati a 25° ed a 735 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O_4$

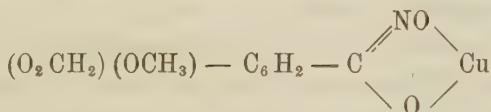
N = 17,72

Trovato

18,02

Per meglio stabilire la natura aldeidica della nostra sostanza, l'abbiamo posta a reagire coll'acido benzosolfoidrossilamminico nelle condizioni richieste per tal genere di ricerca (1).

Abbiamo così ottenuto un liquido che, acidificato con acido solforico, dà evidentissima, col percloruro ferrico, la colorazione violetta degli acidi idrossammici; se invece lo si acidifica con acido acetico e si aggiunge una soluzione satura di acetato di rame, si ottiene un precipitato color verde-bottiglia che, lavato su filtro ripetutamente con acqua ed asciugato prima all'aria, poi in istufa a 110° fino a costanza di peso, ad una determinazione di azoto dà numeri i quali conducono alla seguente formula:



Gr. 0,3304 di sostanza diedero cc. 16,6 di azoto misurati a 22° ed a 746 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_7NO_5Cu$

N = 5,14

Trovato

5,75

Il prodotto che si forma nella preparazione del β -nitroisapiolo di prezzemolo, era formato di minutissimi aghi i quali fondevano verso 100°; punto di fusione assai prossimo a quello che Ciamician e Silber diedero per l'aldeide apiolica (102°).

Sia per la esigua quantità del materiale e più ancora in seguito alle ricerche sopra riportate, ci siamo limitati a far reagire una piccolissima porzione della sostanza coll'acido benzosolfoidrossilamminico ed abbiamo poi, col percloruro di ferro, constatata la formazione di un acido idrossammico, fatto questo che depone in modo assoluto sulla natura aldeidica del prodotto in esame.

In seguito a questa dimostrazione delle aldeidi miristicinica ed apiolica, rimane provato che oltre i β -nitroderivati ed i loro prodotti di addizione colla piperidina, per opera di questa base sui nitrositi, si ottengono altresì piccolissime quantità di aldeide, la cui formazione si può spiegare ammettendo un'azione ulteriore della piperidina sul nitrocomposto che, come fu dimostrato a suo tempo, è suscettibile di scindersi, per idrolisi, in aldeide e nitroetano.

(1) Gazz. Chim. Ital. XXXI, parte II, pag. 84.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico* ⁽¹⁾ Nota del dott. UGO CERLETTI ⁽²⁾, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Scarso contributo alla conoscenza delle funzioni sull'ipofisi cerebrale hanno portato le prime numerose ricerche sperimentali, che miravano a determinare gli effetti della distruzione dell'organo o l'azione fisiologica immediata degli estratti ipofisari. I numerosi fatti descritti, lungi dal consentire il costituirsi d'una dottrina convincente, hanno formato e formano tutt'ora oggetto di vive discussioni circa il loro valore e la loro interpretazione. Convien riconoscere che noi siamo debitori delle teorie per ora più plausibili, intorno alle funzioni della ipofisi, alla clinica e precisamente ai numerosi studi sulla patogenesi di quella singolare malattia delle ossa che va sotto il nome di acromegalia.

La teoria patogenetica che oggi è più generalmente accettata è ancor quella che fa capo al Tamburini ⁽³⁾, per la quale si ammette che la sindrome acromegalia dipenda da una iperfunzione della ipofisi. Ma, con l'accrescersi della casistica dell'acromegalia, meglio si vennero delineando gli intimi rapporti che esistono tra certi fenomeni del gigantismo e i fatti acromegalici, rapporti che, illustrati specialmente per opera del Tamburini e del Massalongo ⁽⁴⁾, permettevano più tardi a Brissaud e Meige ⁽⁵⁾ di formulare

⁽¹⁾ Dal Laboratorio di Anatomia patologica della R. Clinica psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

⁽²⁾ BIBLIOGRAFIA. — I limiti ristretti di questa Nota sommaria non mi consentono di risalire all'ampia letteratura sull'argomento, che, del resto, si trova molto diligentemente riunita e commentata in recenti pubblicazioni, fra le quali v., per l'acromegalia: Schütte, *Die patholog. Anat. der Akromegalie* (Centralbl. f. Allgem. Path. und path. Anat., 1898, pag. 591); Pittaluga, *Contributo alla casistica dell'acromegalia* (Annali dell'Istit. Psich. di Roma, 1902, pag. 74); Modena, *L'acromegalia* (Riv. Sperim. di Freniatria, 1903, fasc. III, IV, pagg. 629 e 843); Launois et Roy (v. più oltre). E, per le ricerche sperimentali sull'ipofisi: Caselli (v. più oltre); Lo Monaco, e v. Rynberk, *Sulla funzione dell'ipofisi cerebrale* (Rendic. Accad. dei Lincei, 1901, vol. X, pagg. 172, 212); Scaffidi, *Ueb. d. feineren Bau u. die Funktion der Hypophysis des Menschen* (Arch. f. mikrosk. Anat. Bd. LXIV, 1904); Guerrini, *Sulla funzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1904, pag. 837); Fichera, *Sulla distruzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1905, pag. 739).

⁽³⁾ Tamburini, *Contributo alla patogenesi dell'acromegalia* (Congresso Intern. Roma, 1894, 4 apr. e Rivista Sperim. di Fren. 1894, pag. 559; 1895, pag. 414).

Id. *Dell'acromegalia* (IX Congr. della Soc. Freniatrica 1897). *De l'acromégalie* (Congrès intern. de neurolog. Bruxelles, 1897).

⁽⁴⁾ Massalongo, *Sull'acromegalia* (Riforma medica, 1892. vol. III).

⁽⁵⁾ Brissaud et Meige, *Gigantisme et acromégalie* (Journal de médecine et de chir. pratiques, 25 janv. 1895, pag. 49).

l'unificazione clinica delle due sindromi nell'elegante aforisma: « L'acromegalia è il gigantismo dell'adulto, il gigantismo è l'acromegalia dell'adolescente », unificazione che, recentemente, sulla traccia del Woods Hutchinson ⁽¹⁾, venne estesa anche alla loro patogenesi, da Launois et Roy ⁽²⁾, nella formula: « L'acromegalia ed il gigantismo acromegalico costituiscono una sindrome ipofisaria ».

Il concetto patogenetico verso cui tende ormai la massima parte dei clinici sarebbe adunque il seguente: L'iperfunzione dell'ipofisi cerebrale, nel periodo che precede la ossificazione delle cartilagini epifisarie, darebbe origine ad un maggior sviluppo in lunghezza delle ossa, specialmente delle ossa degli arti, donde il gigantismo; invece l'iperfunzione dell'ipofisi, iniziandosi dopo avvenuta la ossificazione delle cartilagini epifisarie, darebbe origine alle ipertrofie ossee proprie dell'acromegalia.

Questo precisarsi delle ipotesi circa la fisiopatologia dell'ipofisi, non poteva mancare di ripercuotersi nel campo dello sperimento, e, infatti, nel 1900, il Caselli ⁽³⁾ cerca di determinare l'influenza dell'ipofisi sull'accrescimento dell'organismo, distruggendo la pituitaria in animali di tenera età. Per la grande mortalità che comporta la grave operazione, egli non riuscì a mantenere in vita che un solo cane, durante 56 giorni, in capo ai quali esso pesava circa 900 grammi meno del cane di controllo. Ne concludeva che « un arresto funzionale dell'ipofisi, negli animali in via di sviluppo, apporta un ritardo nel normale accrescimento del loro organismo ». Nel 1905, il Fichera ⁽⁴⁾ ripeteva l'esperimento. Operando su giovani polli, egli poté ottenere la distruzione totale dell'ipofisi in quattro polli, i quali, quattro mesi dopo l'operazione, erano manifestamente più piccoli dei polli di controllo: in due di essi si constatava una differenza in meno, sul peso medio, rispettivamente di grammi 650 e 720. Per l'esiguo numero delle esperienze, l'A. non crede di poter mettere senz'altro questo ritardo o arresto di sviluppo in rapporto unico e costante con la lesione o la distruzione dell'ipofisi; certo è che l'aver egli dimostrato, in precedenti ricerche ⁽⁵⁾, che negli animali castrati (in cui si determina il noto iperaccrescimento a carico specialmente dello scheletro), si presenta costantemente e molto precocemente una ipertrofia dell'ipofisi, rendeva di grande attualità l'esperimento e ne confortava non poco le conclusioni.

⁽¹⁾ Woods Hutchinson, *The pituitary Gland as a factor in Acromegaly and Giantism* (New York med. Journ., 12 marz-2 apr. 1898 e 21-28 lugl. 1900, pag. 92).

⁽²⁾ Launois et Roy, *Études biologiques sur les Géants*. Paris, Masson, 1904, pag. 193.

⁽³⁾ Caselli, *Sulla influenza della funzione dell'ipofisi sullo sviluppo dell'organismo* (Riv. Sperim. di Fren., marzo 1900, pag. 176).

⁽⁴⁾ Fichera, *Sulla distruzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1905, pag. 739).

⁽⁵⁾ Id. *Sulla ipertrofia della pituitaria consecutiva alla castrazione* (Policlinico, vol. XII, 1905).

Riprendendo l'importante problema, io mi sono proposto di studiare, con una prima serie di esperimenti, gli effetti che il succo ipofisario, introdotto dell'organismo di animali in via di sviluppo, può avere sul loro accrescimento somatico.

Mi dispenso di far qui menzione delle numerose ricerche che sono state fatte con diversi estratti dell'ipofisi, per studiarne l'azione fisiologica immediata sul sistema circolatorio, sul sistema nervoso ecc., in quanto queste ricerche non interessano direttamente il mio assunto.

L'opoterapia ipofisaria, tentata da Pierre Marie e Marinesco ⁽¹⁾, e da Mendel ⁽²⁾ mediante ingestione d'ipofisi, non ha dato risultati conclusivi. Schiff ⁽³⁾ ha notato che, durante questo trattamento, si ha un'aumentata eliminazione di acido fosforico, e ne deduce che l'ingestione d'ipofisi, analogamente all'ingestione di tiroide, esercita verosimilmente uno stimolo negli scambi organici e sulle eliminazioni. Lo stesso fatto avrebbe osservato anche il Moraczewski ⁽⁴⁾. Vassale e Sacchi ⁽⁵⁾ videro migliorare lo stato degli animali, in cui avevano distrutta l'ipofisi, in seguito ad iniezioni sottocutanee di succo ipofisario. Caselli ⁽⁶⁾, sottoponendo conigli e cani di giovane età ad iniezioni ipodermiche d'un estratto glicerico filtrato d'ipofisi di bue, nella maggior parte dei suoi animali non ebbe a rilevare alcun fenomeno degno di nota; in due cani soltanto notò fenomeni cachettici. Infine il Parhon ⁽⁷⁾, in una recente pubblicazione ha annunciato di aver intrapreso ricerche iniettando in animali castrati, nei quali si determina l'ipertrofia pituitaria, un estratto d'ipofisi cerebrale ipertrofica tratta da animali castrati, della stessa specie, nell'obbiettivo di riprodurre la sindrome acromegalia. Finora però, egli non ha dato notizia dei risultati di queste progettate esperienze.

I miei esperimenti volsero fin'ora sopra 16 cavie, 36 conigli e 6 cani. Ho diviso le cavie e i conigli per covate, nelle quali suddividevo gli animali a coppie, mettendo insieme quelli il cui peso più era vicino. Di queste coppie, un animale veniva sottoposto al trattamento ipofisario, l'altro veniva tenuto per controllo. Ho cercato di disporre nelle coppie varie combinazioni

⁽¹⁾ Pierre Marie et Marinesco, *Sur l'anatomie pathologique de l'Acromégalie* (Arch. de med. expér. et d'anatomie path., 1891, pag. 539).

⁽²⁾ Mendel, Dal Launois et Roy.

⁽³⁾ Schiff, *Hypophysis und Thyreoidea in ihrer Einwirkung auf den menschlichen Organismus* (Zeitschrift. f. Klin. Med. 1897. Bd. 32. e Wiener Klin. Woch. 1897, n. 12. pag. 279).

⁽⁴⁾ Moraczewski, *Stoffwechsel bei Akromeg. unter der Behandlung mit Sauerstoff*, etc. (Zeitsch. f. Klin. med. 1901. Bd. XLIII. H. 3. 4).

⁽⁵⁾ Vassale e Sacchi, *Sulla distruzione della gland. pituitaria* (Riv. sperim. di Freniatria, 1892, pag. 559).

⁽⁶⁾ Caselli, *Studi anatomici e sperim. sulla fisio-patologia della glandola pituitaria*. (Reggio nell'Emilia, Calderini, 1900, pag. 124 e segg.)

⁽⁷⁾ Parhon, *Patogenia si tratamentul Acromegaliei* (Revista Stântelor medicale, 1905).

dei sessi. Il peso delle cavie, all'inizio dell'esperimento, variava dai 140 ai 300 grammi; quello dei conigli, dai 350 ai 500 grammi. Tutti gli animali hanno sempre vissuto insieme, nelle identiche condizioni di vita.

Partendo dal presupposto che, ove l'ipofisi abbia eventualmente una funzione in rapporto con l'accrescimento somatico in genere, scheletrico in ispecie, è probabile che essa presenti il *maximum* di questa sua attività nel periodo dello sviluppo, io mi son proposto di servirmi, in questa serie di esperienze, d'ipofisi di animali in via d'accrescimento. Per le difficoltà materiali inerenti al modo di procacciarsi in quantità sufficiente le ipofisi necessarie durante un esperimento di lunga durata, ho dovuto rinunciare a servirmi di ipofisi tratte da animali della stessa specie di quelli sottoposti alla esperienza, quindi mi sono servito esclusivamente di ipofisi di piccoli agnelli. Il volume di una di queste ipofisi uguaglia quello di due chicchi di caffè, affrontati per la loro faccia piana; il peso varia tra 20 e 30 centigrammi.

Nell'obiettivo di evitare per quanto possibile ogni manipolazione del materiale che potesse alterarne le proprietà biochimiche, ho incominciato col sottoporre i miei animali all'innesto intraperitoneale di una ipofisi di agnello, ripetendo l'operazione ogni 10 giorni circa. Mi sorse poi il dubbio che lo stato generale degli animali avesse a soffrire per il periodico ripetersi dell'operazione non lieve, la quale, d'altro, canto, per l'inerente pericolo di infezione, metteva di continuo a repentaglio l'esito dell'esperimento, e perciò ho cambiato tecnica, sottoponendo gli stessi animali ad iniezioni sottocutanee di una emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello, che preparavo nel modo seguente:

Estrate le ipofisi dal cranio di agnelli di recente uccisi, esse venivano accuratamente spogliate dei loro involucri connettivali, quindi si spappolavano in un mortaio insieme a glicerina (tante gocce, quante ipofisi) e lana di vetro. La fine poltiglia così ottenuta veniva centrifugata; si raccoglieva la parte liquida e di nuovo di spappolava il residuo solido in un poco di soluzione fisiologica; si centrifugava nuovamente e così via, ripetendosi la operazione 5 o 6 volte e cioè finchè altro non rimanesse, nel fondo della provetta, che la polvere di vetro candida. Si proporzionavano i liquidi in modo che una siringa di Pravaz del liquido totale, corrispondesse ad una ipofisi. Tutta questa preparazione si eseguiva avendo riguardo alle più scrupolose regole dell'asepsi.

Nelle cavie e nei conigli iniettavo una quantità d'emulsione corrispondente a circa $\frac{3}{4}$ d'ipofisi, ogni 5 o 6 giorni a seconda della quantità di materiale disponibile volta per volta. Dopo poche iniezioni ipodermiche, avendo osservato che, a volte, l'emulsione iniettata rimaneva a lungo accumulata nel sottocutaneo, formandovi noduli caseosi e anche veri ascessolini, ho abbandonato questo modo di somministrazione, ed ho preso ad iniettare la stessa emulsione nel cavo peritoneale. Queste iniezioni sono perfettamente tollerate

dagli animali, che non manifestano il minimo disturbo nello stato generale, neppure una apprezzabile elevazione di temperatura nè pochi minuti ed ore, nè parecchie ore dopo l'operazione. Non ho avuto un solo caso di sepsi.

La perfetta tolleranza a queste iniezioni m'indusse ad estendere l'esperimento ai cani. Ho potuto procurarmi una robusta e grossa cagna da pastore bastarda. Ne nacquero cinque femmine e un maschio che crebbero, nel canile della clinica, in ottime condizioni durante il primo mese di vita. In quest'epoca, quando cioè ho iniziato l'esperimento, i cucciotti pesavano rispettivamente: Maschio A: gr. 2250, Femmina B: gr. 2150, Femmina C: gr. 2100, Femmina D: gr. 2080, Femmina E: gr. 2070, Femmina F: gr. 1930. Ho scelto come controllo il cane B, che fu regolarmente sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di 1 cc. di soluzione fisiologica alla quale eransi aggiunte 2 gocce di glicerina. I cani A, C, E, F, furono sottoposti alle iniezioni intraperitoneali della emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi, in ragione di una ipofisi d'agnello ogni 3 giorni; infine il cane D fu sottoposto a un'identica serie di iniezioni d'una emulsione glicerico-acquosa di tiroide di agnello, tratta con lo stesso processo adottato per la preparazione dell'emulsione d'ipofisi, in ragione di 30 centigrammi di tessuto tiroideo per iniezione. Cinquanta giorni dopo l'inizio dell'esperimento, si sono sospese le iniezioni nel cane E, e invece si è raddoppiata la dose d'emulsione ipofisaria nel cane F.

Tutti gli animali: cavie, conigli e cani venivano pesati ogni 10 giorni circa, alla stessa ora. Nei cani furono eseguite metodiche misurazioni della gamba posteriore, mediante un calibro al millimetro, mantenendo la gamba ad angolo retto con la coscia e il piede ad angolo retto con la gamba; quindi prendendo come punti di repere il calcagno e la protuberanza patellare.

Questo metodo è il risultato di molti tentativi per procurarsi una misura comparativa anche grossolana sullo sviluppo delle ossa lunghe negli animali in vita. È certo che non fornisce cifre d'una esattezza ineccepibile, ma quando il cane sia tenuto immobile e si ripetano parecchie volte di seguito le misurazioni, si può notare che le differenze fra le varie cifre ottenute, oscillano entro 1-2 mm., quindi la media comporta un errore che, date le discrete proporzioni della gamba in questi animali, si può ritenere trascurabile. Nelle cavie e nei conigli, invece, essendo molto più brevi i segmenti dell'arto, l'errore suddetto risulta tutt'altro che trascurabile.

Con le cifre che rappresentano il peso successivo degli animali, ho disegnato tanti diagrammi quante coppie o gruppi di animali tenevo in esperimento. Parimenti ho costruito un diagramma con le cifre che rappresentano la lunghezza delle gambe dei sei cani. Mi limito a presentare qui tre diagrammi relativi al peso delle cavie e tre relativi al peso dei conigli; dei cani, il diagramma del peso e quello dell'accrescimento delle ossa della gamba.

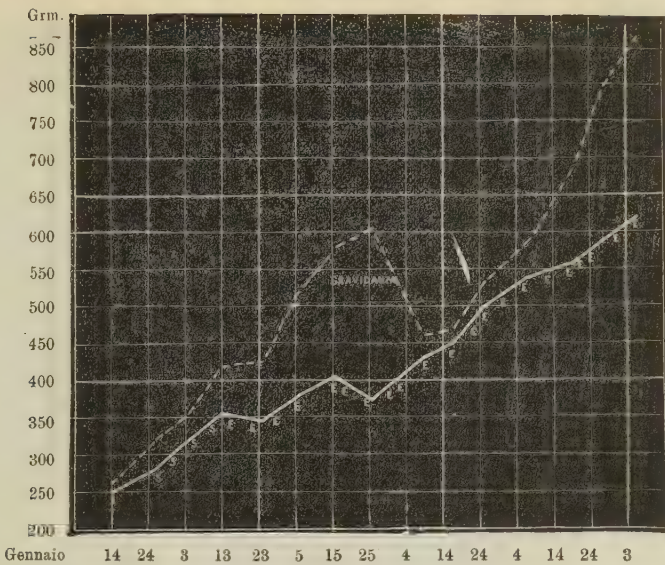


DIAGRAMMA N. 1: Cavie.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso di una cavia di sesso femminile sottoposta al trattamento ipofisario durante 144 giorni. — I = Innesto intraperitoneale di 1 ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso femminile nata dalla stessa genitrice e tenuta, come controllo, nelle identiche condizioni di vita della precedente. Nel mese di Marzo è intervenuta una gravidanza e un'altra è cominciata nel Maggio.

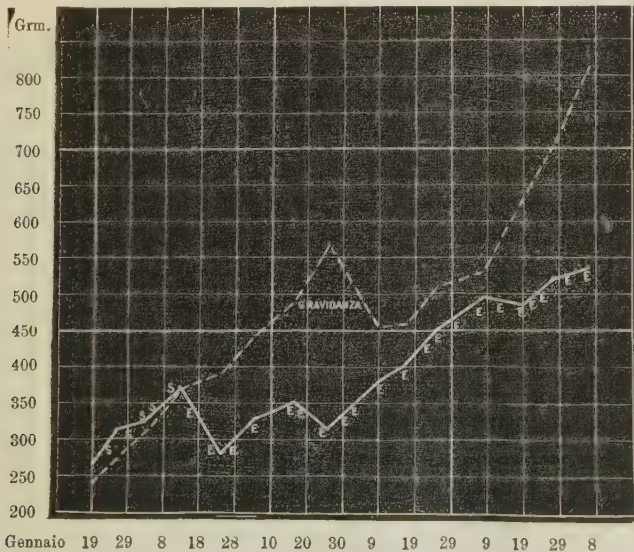


DIAGRAMMA N. 2: Cavie.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso maschile sottoposta al trattamento ipofisario durante 188 giorni. — S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso di una cavia di sesso femminile, nata dalla stessa genitrice e tenuta come controllo. Nel mese di Marzo è intervenuta una gravidanza e un'altra è incominciata nel Maggio.

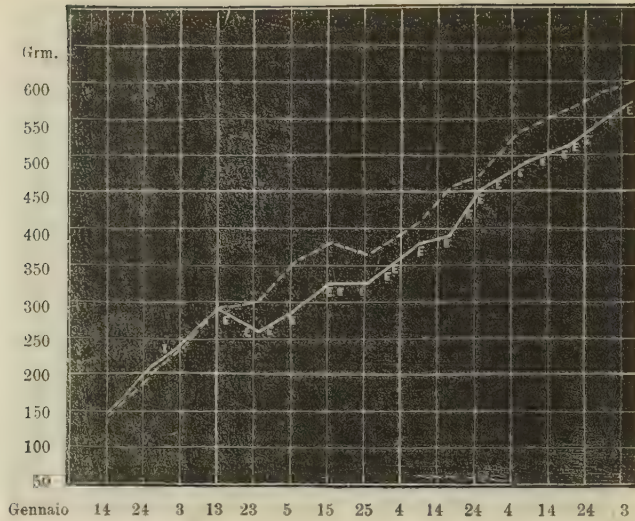


DIAGRAMMA N. 3: Cavia.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso femminile sottoposta al trattamento ipofisario durante 130 giorni. — I = Innesto intraperitoneale d'una ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali d'emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso maschile, nata dalla stessa genitrice, tenuta per controllo.

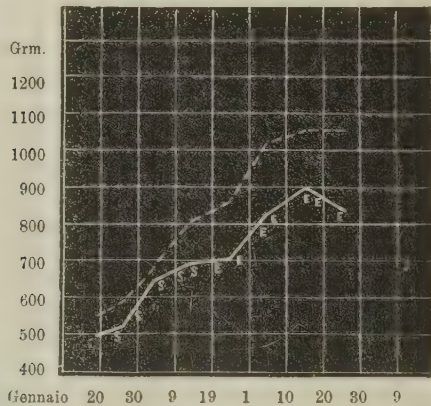


DIAGRAMMA N. 4: Conigli.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso di un coniglio di sesso maschile sottoposto al trattamento ipofisario durante 60 giorni. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'un coniglio di sesso maschile, nato dalla stessa genitrice, tenuto come controllo.

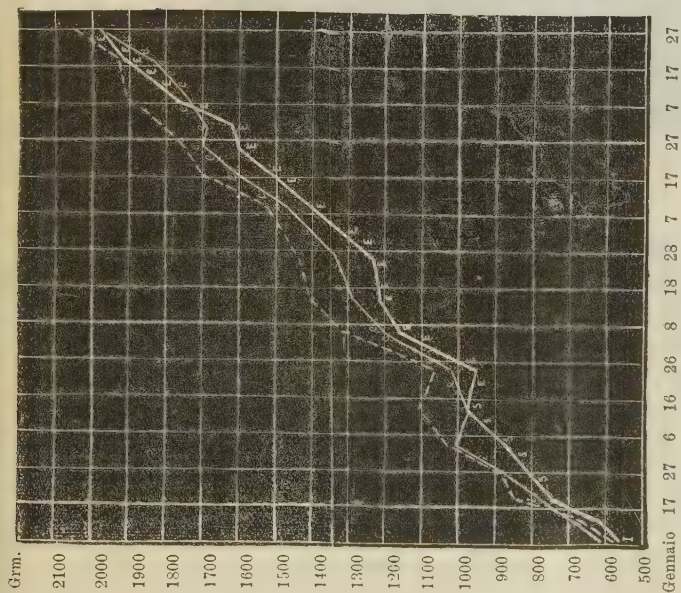


DIAGRAMMA N. 6: Conigli.

Le due linee continue rappresentano l'accrescimento del peso di due conigli di sesso femminile sottoposti al trattamento durante 140 giorni. — I (rispettivamente S) = Innesto intraperitoneale d'una ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = (rispettivamente I) = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento del peso d'un coniglio di sesso femminile, nato dalla stessa genitrice dei precedenti, tenuto per controllo.

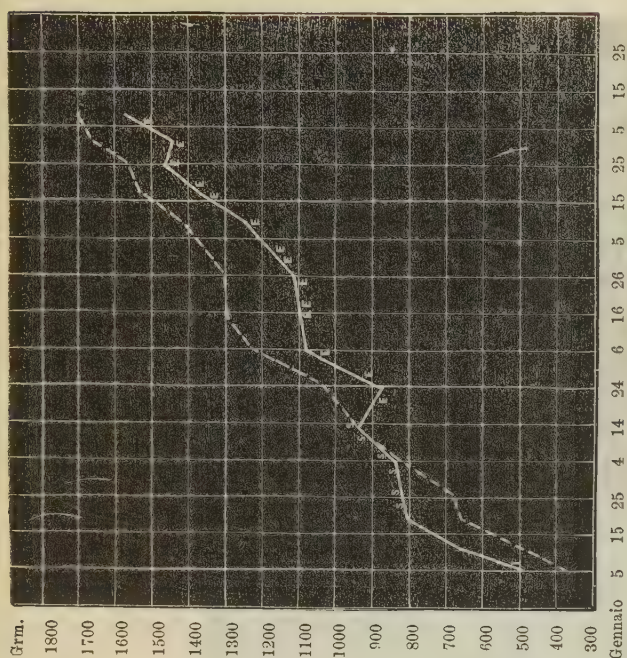


DIAGRAMMA N. 5: Conigli.

La linea continua rappresenta l'accrescimento del peso d'un coniglio di sesso maschile sottoposto al trattamento ipofisario durante 123 giorni. — I = Innesto intraperitoneale di una ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'aumento del peso d'un coniglio di sesso maschile, nato dalla stessa genitrice e tenuto per controllo.

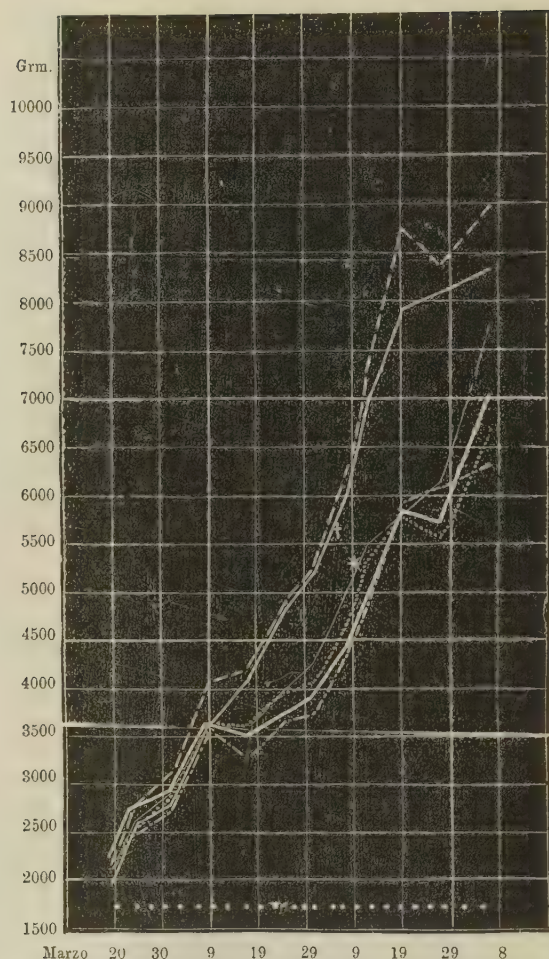


DIAGRAMMA N. 7: Cani.

La linea tratteggiata rappresenta il peso del cane B, controllo, sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di soluzione fisiologica con l'aggiunta di glicerina. Il tracciato a punti e linee, che per i primi 50 giorni si mantiene più basso di tutti, indica il peso del cane D, sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di emulsione di tiroide d'agnello. Le altre 4 linee indicano il peso dei 4 cani sottoposti ad iniezioni endoperitoneali di emulsione d'ipofisi d'agnello. La linea continua più grossa si riferisce al maschio; le altre alle femmine. La croce indica che da quel giorno il cane venne sottoposto all'iniezione di doppia quantità d'emulsione. L'asterisco, che si cessarono le iniezioni nel cane corrispondente. I piccoli quadrati in basso indicano il succedersi delle iniezioni. Durata dell'esperimento: 78 giorni.

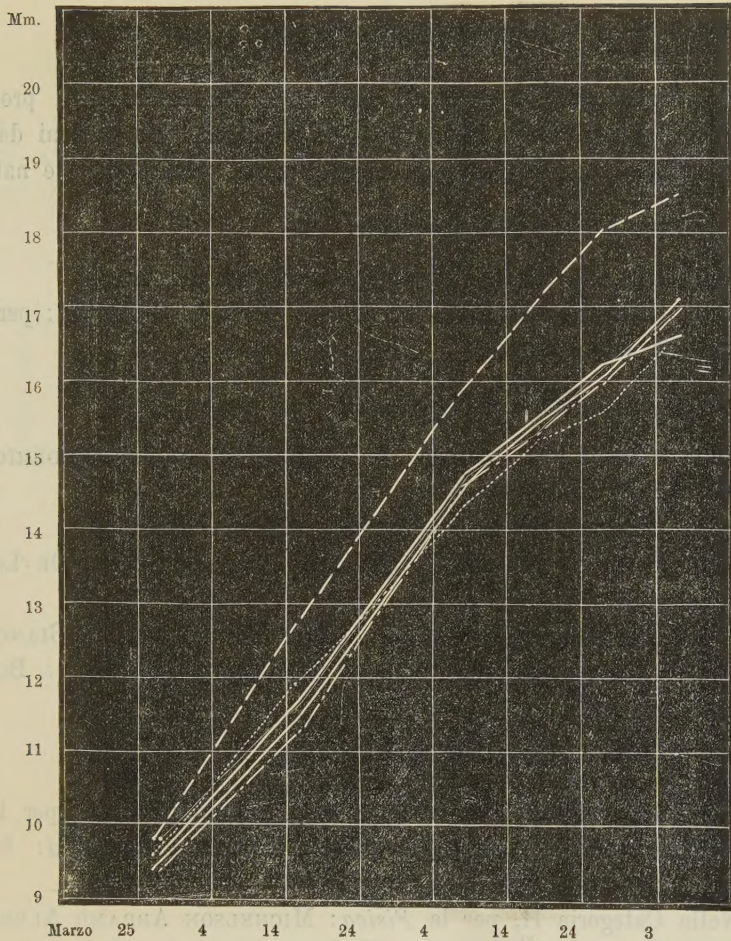


DIAGRAMMA N. 8: Cani.

Indica l'accrescimento in millimetri della gamba posteriore dei cani, di cui nel diagramma 7. La linea tratteggiata che più sale, si riferisce al cane di controllo B. Le altre linee si riferiscono ai restanti 5 cani, di cui 4 vengono sottoposti ad iniezioni endoperitoneali d'emulsione d'ipofisi e uno ad iniezioni d'emulsione di tiroide (tracciato a punti e linee).

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria II, per la *Chimica*: NASINI RAFFAELE.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: CUBONI GIUSEPPE; per la *Fisiologia*: STEFANI ARISTIDE.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: ENRIQUES FEDERICO; per l'*Astronomia*: DI LEGGE ALFONSO.

Nella Categoria II, per la *Chimica*: PIUTTI ARNALDO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: DE LORENZO GIUSEPPE.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: LO BIANCO SALVATORE; per l'*Agronomia*: GIGLIOLI ITALO; per la *Fisiologia*: BOTTAZZI FILIPPO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: PAINLEVÉ PAOLO; per l'*Astronomia*: GILL DAVID; per la *Geografia matematica e fisica*: FISCHER TEOBALDO.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: MICHELSON ABRAMO ALBERTO.

Nella Categoria IV, per la *Botanica*: WARMING EUGENIO; per la *Zoologia e Morfologia*: RAMON Y CAJAL SANTIAGO; per l'*Agronomia*: ERIKSSON JAKOB.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 15 luglio 1906; le elezioni dei Soci nazionali e stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

V. C.

